

n° d'ordre : 326

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques HOURIEZ

Ingénieur E.N.S.I.C.
Licencié ès Sciences Physiques

PREMIERE THESE

DETERMINATION EXPERIMENTALE DU DIAGRAMME DE PHASES
LIQUIDE - VAPEUR DES MELANGES A BASE DE CRYOLITHE
BINAIRE NaF - AlF_3

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 6 Mars 1964 devant la Commission d'Examen :

MM. M. PRETTE

Président

C. EYRAUD

M. ROLIN

)
)

Examineurs

THESE

PRESENTÉES A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques HOUJIEZ

Licencié es Sciences Physiques
Ingénieur E.N.S.I.C.

PREMIERE THESE

DETERMINATION EXPERIMENTALE DU DIAGRAMME DE PHASES
LIQUIDE - VAPEUR DES MELANGES A BASE DE CRYOLITE
BINAIRE NaF - AlF₃

DEUXIEME THESE

Propriétés thermiques de la Faculté.

Soutenues le 6 Mars 1954 devant la Commission d'Examen :

MM. M. PRETTE
C. EXAUD
V. COLIN
(Examinateurs)
Président

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques HOURIEZ

Ingénieur E.N.S.I.C.
Licencié ès Sciences Physiques

PREMIERE THESE

DETERMINATION EXPERIMENTALE DU DIAGRAMME DE PHASES
LIQUIDE - VAPEUR DES MELANGES A BASE DE CRYOLITHE
BINAIRE NaF - AlF_3

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 6 Mars 1964 devant la Commission d'Examen :

MM. M. PRETTE	Président
C. EYRAUD	)
M. ROLIN	) Examineurs

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, DEJARDIN, EYRAUD Henri, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN.

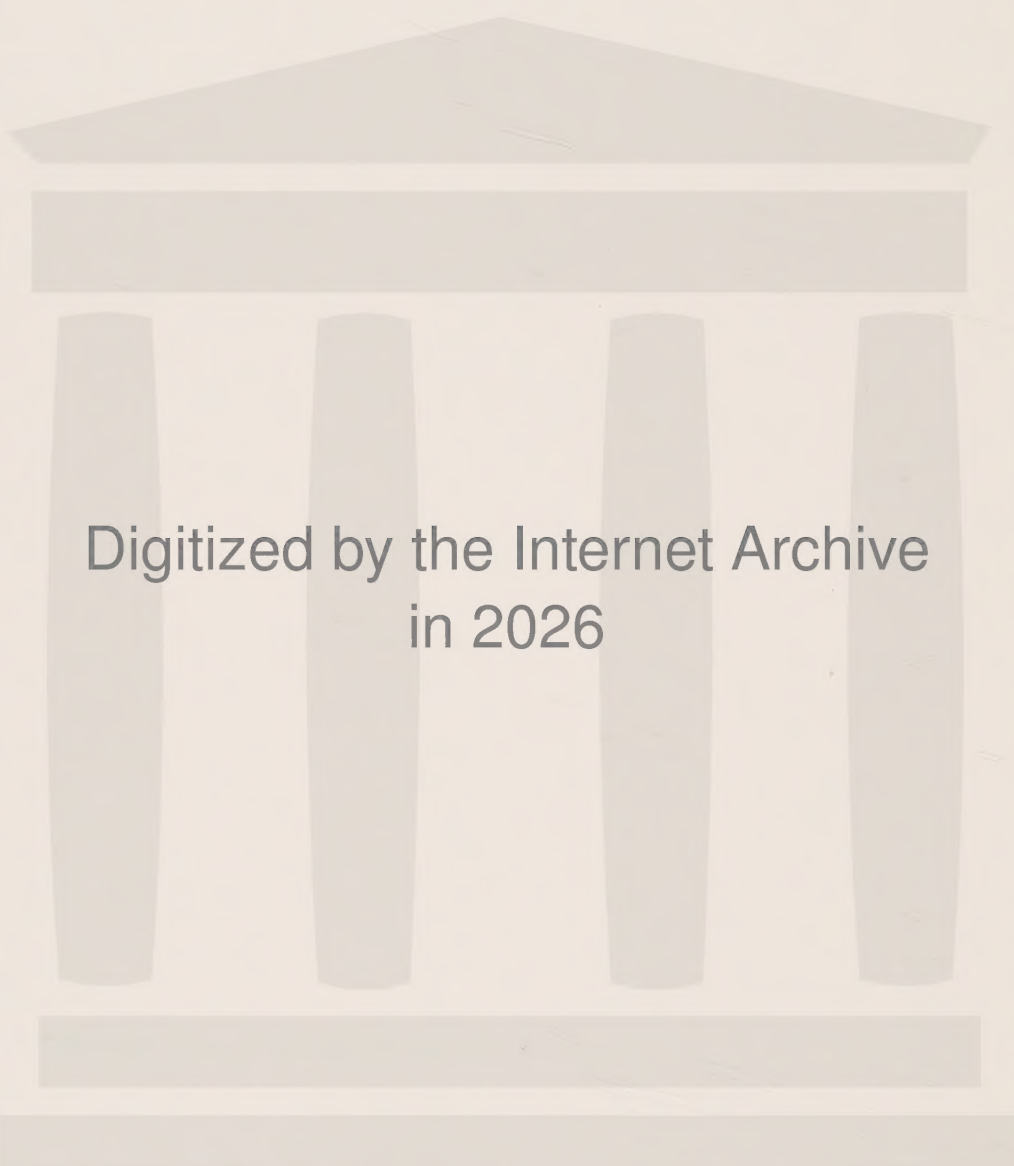


Professeurs

MM.

LONGCHAMBON	Minéralogie	SARAZIN	Physique nucléaire
PRETTRE	Chimie Industrielle	BOIDIN	Microbiologie et Myco- logie
COURTY	Chimie-Physique	PERES	Physiologie
KUHNER	Botanique	MESNARD	Electronique
MALECOT	Mécanique rationnelle et Appliquée	GRANDMONTAGNE	Physique
PARIS	Chimie minérale	BOUTILLIER	Minéralogie
AUMERAS	Chimie	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
COLONGE	Chimie organique	DREUX	Chimie organique
JANIN	Physique expérimentale	TEICHNER	Chimie industrielle
FLANDRIN	Géologie appliquée	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
BERNARD	Physique industrielle	MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Jean	Astronomie	DUFAY Maurice	Physique de l'Atmos- phère
NIGON	Zoologie expérimentale	FRAISSE	Mathématiques
GAUTHIER Henri	Géologie générale	LUBET	Physiologie
WAUTIER	Zoologie	PHILBERT	Physique nucléaire
CHOPIN	Chimie biologique	COHEN-ADAD	Chimie
CUEILLERON	Chimie	DAVID Louis	Géologie générale
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral	CHANEL	Psychophysiologie
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appli- quée	MAURY	Méthodes mathémati- ques de la Physique

A ma femme et à mes parents.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554209_0041

A Monsieur le Professeur M. ROLIN

Hommage respectueux.

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Thermodynamique Chimique et d'Electrochimie de l'Institut National des Sciences appliquées. Le sujet nous a été proposé par M. le Professeur M. ROLIN, et la Société d'Electrochimie, d'Electrométallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine a bien voulu en assurer le patronage.

Nous tenons à exprimer à M. le Professeur M. ROLIN notre profonde reconnaissance pour les judicieux conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de nous prodiguer, ainsi que pour le grand intérêt qu'il a toujours porté à notre travail.

Nous exprimons nos vifs remerciements à la Société d'Electrochimie, d'Electrométallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, et plus particulièrement en la personne de Messieurs J. LAMBERTON et C. LONG, Directeurs aux Services Centraux de Recherches, de Messieurs M. REY et M. ARMAND, qui ont témoigné à notre égard une constante attention.

Nous remercions Messieurs les Professeurs M. PRETTE, Membre correspondant de l'Institut, et C. EYRAUD de l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Nous sommes heureux de pouvoir témoigner notre gratitude à Monsieur le Recteur J. CAPELLE et à Monsieur le Doyen H. LEFEBVRE, Directeurs de l'Institut National des Sciences Appliquées, pour l'accueil qu'ils nous ont réservé.

Enfin, nous ne saurions oublier nos camarades et le personnel du laboratoire, dont le concours nous a été très précieux, et qui ont créé un climat de grande sympathie.

INTRODUCTION

Les recherches physico-chimiques sur les mélanges à base de cryolithe fondue se sont beaucoup développées ces dernières années. Elles ont porté en particulier sur la structure ionique du liquide : les activités des différents ions en présence ont été déterminées par potentiométrie (1) (2) et cryométrie (3) (4) (5), les diagrammes de phases liquide - solide ont été déterminés à la précision du degré ; ces résultats ont donné les éléments d'une discussion de la théorie thermodynamique récemment développée par TEMKIN (6).

Une question essentielle reste l'étude de la phase vapeur, encore trop peu explorée, bien que sur le plan qualitatif des résultats définitifs soient déjà dégagés, tels que l'existence de l'espèce chimique AlF_4Na . Cette étude fait l'objet du présent travail, dans le but de contribuer en particulier à la détermination des activités des composants de la phase liquide. Nous devons aussi noter que les pressions de vapeur des mélanges à base de cryolithe fondue ne sont pas faibles et que la connaissance de leurs valeurs est d'un intérêt pratique certain.

La recherche bibliographique préalable concernera d'abord l'ensemble du sujet de la mesure des pressions de vapeur des sels fondus, dans le but de discerner la méthode, ou les méthodes, qu'il convient de choisir ici ; le cas particulier des mélanges à base de cryolithe est ensuite considéré.

Deux méthodes expérimentales se révèlent applicables dans le cas présent : la méthode d'ébullition et la méthode de transport. Nous avons choisi de commencer par l'application de la méthode d'ébullition, en raison de la simplicité théorique de cette dernière, tandis que la méthode de transport a l'inconvénient de nécessiter la connaissance préalable des masses molaires des vapeurs. La deuxième partie concerne donc la détermination des pressions totales de vapeur par la méthode d'ébullition. La troisième partie est consacrée à l'étude de la composition chimique globale de la vapeur obtenue par l'analyse des condensats recueillis au cours de l'ébullition des mélanges. Les

premières données sur l'équilibre liquide - vapeur seront ensuite complétées par la détermination des masses molaires des vapeurs en équilibre avec le liquide. A cet effet, c'est la méthode de transport qui est utilisée, le diagramme de pressions totales étant connu. Enfin la discussion de l'ensemble des résultats constituera la cinquième et dernière partie de ce travail.

PREMIERE PARTIE

=====

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Un examen et une discussion détaillés des différentes méthodes expérimentales possibles, et déjà utilisées par les différents auteurs pour la mesure des pressions de vapeur des sels fondus et des masses molaires des vapeurs, sont nécessaires tout d'abord, car il faut décider du choix qu'il convient de faire pour le présent travail, et aussi pour être averti des nécessités expérimentales que les méthodes imposent.

Cet examen est complété par celui de l'ensemble des données de pressions de vapeur des sels fondus, aussi bien en ce qui concerne les corps purs qu'en ce qui concerne les mélanges, dans le but de dégager l'état actuel des théories de structure et de thermodynamique de ces milieux, et de voir dans quelle mesure il nous sera possible d'en tirer parti.

Enfin nous avons rassemblé toutes les données déjà acquises sur les mélanges binaires $\text{NaF} - \text{AlF}_3$, aussi bien en ce qui concerne les pressions de vapeurs qu'en ce qui concerne la reconnaissance des espèces chimiques.

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES DE MESURE DES PRESSIONS DE VAPEUR DES SELS FONDUS ET DES MASSES MOLAIRES DES VAPEURS.

Une discussion des différentes méthodes possibles pour la mesure des pressions de vapeur des sels fondus, dans les différentes conditions expérimentales, figure déjà dans les ouvrages de KUBASCHEWSKI et EVANS (8), BOCKRIS, WHITE et MACKENZIE (9). Un certain nombre de valeurs ont été entre tabulées par BOCKRIS (10). Enfin un certain nombre d'articles sont parus depuis la parution de ces ouvrages, et il en sera tenu compte.

Il apparaît que le choix de la méthode dépend d'abord de l'ordre de grandeur de la pression à mesurer.

I - DOMAINE DE PRESSION DE VAPEUR COMPRIS ENTRE 10^{-9} et 10^{-3} ATM.

Au-dessous de 10^{-3} atm, on peut utiliser des méthodes diverses :

- soit directes, basées sur le fait que certaines propriétés des gaz, comme la conductivité thermique, sont des fonctions simples de la pression. On peut utiliser un certain nombre d'instruments, tels que jauge de Pirani, jauge à thermo-couple, jauge d'ionisation, dispositif de torsion, etc. La spectrographie de masse est aussi utilisable.

- soit indirectes, basées sur les vitesses d'évaporation, qui consistent à mesurer la perte de poids du système étudié. Dans la méthode de LANGMUIR les molécules s'échappent d'une surface, et dans celle de KNUDSEN, l'échappement des molécules se fait à partir d'une cellule où est enfermée la substance, l'effusion du gaz se faisant par un trou de faible diamètre.

Comme exemple de résultats obtenus, on peut citer ceux de LANGMUIR (pression de vapeur de W, de Ta, de Mo), l'étude de la dissociation de CO_3Na_2 en Na_2O et CO_2 (9), le travail de MARGRAVE (11), qui utilise la cellule de KNUDSEN pour la mesure de pressions et de densités de vapeur, la mesure de la pression de vapeur de NiF par FARBER, MEYER et MARGRAVE (12), la mesure de la pression de vapeur et de la chaleur de sublimation de CaF_2 par SCHULTZ et SEARCY (13). GOLDSTEIN, WALCH et WHITE (14) discutent l'utilisation de la cellule de KNUDSEN pour les études thermodynamiques des oxydes à température élevée. SCHEER (15) étudie la constitution de la phase gazeuse de B_2O_3 entre 1400 et 1600 °K. SCHEFFEE (16) analyse les études qui ont été faites par la spectrographie de masse, par la méthode de torsion - effusion de KNUDSEN, par la méthode du rayon moléculaire, et qui ont permis de montrer que les vapeurs de LiF en équilibre avec la phase condensée comprennent à la fois le monomère, le dimère et le trimère, et de déterminer les équations donnant la pression en fonction de la température pour les trois formes, ainsi que les différentes valeurs énergétiques. D'autres mesures sur LiF ont été faites par EVSEEV et ses collaborateurs (17). Enfin, CARSON (18) s'intéresse aux très faibles pressions de vapeur en utilisant la méthode des isotopes radioactifs.

Ces méthodes utilisées dans le cas des basses pressions de vapeur (BOCKRIS, WHITE et MACKENZIE donnent aussi dans leur ouvrage un aperçu des méthodes pour les pressions de vapeur inférieures à 10^{-9} atm), ne sont cependant rappelées ici que pour mémoire, car elles ne s'appliquent plus lorsque la pression de vapeur devient supérieure à 1 mm Hg, comme c'est le cas pour les mélanges $\text{NaF} - \text{AlF}_3$.

II - DOMAINE DES PRESSIONS DE VAPEUR SUPERIEURES A 1 mm Hg.

Les deux méthodes que la littérature fait apparaître comme étant celles qui sont le plus souvent utilisées sont deux méthodes dynamiques : l'une directe qui est la méthode d'ébullition, l'autre indirecte qui est la méthode de transport. Il est certain que ces deux méthodes sont susceptibles de fournir un haut degré de précision. C'est aussi ce qu'estime BOCKRIS (10) qui répartit les données de pression de vapeur en plusieurs classes, dont l'une rassemble les données considérées comme suffisamment précises pour ne pas nécessi-

ter de nouvelles mesures. Or dans cette classe figurent des valeurs de pression de vapeur obtenues par les deux méthodes, d'ébullition et de transport.

1) Méthode d'ébullition :

La méthode d'ébullition utilisée par exemple par LEITGEBEL (19), FISCHER (20), WARTENBERG (21, 22, 23), RUFF (24, 25), qui opéraient jusqu'à 1500 °C, est l'observation directe du point d'ébullition à pression constante, marqué par un arrêt de température bien défini sur la courbe de chauffage température - temps. Cette méthode implique cependant que l'erreur due à la surchauffe est faible, et pas plus grande que celle commise sur la mesure de température. Pour s'affranchir de cette erreur de surchauffe, un certain nombre d'expérimentateurs ont préconisé des variantes à la méthode. Ainsi RUFF (24) repère la température à partir de laquelle se produit une perte de poids marquée de la substance (cette température doit correspondre au point d'ébullition). Le creuset contenant la substance peut être à cet effet suspendu à une balance, mais le désavantage de ce procédé est que le changement de pente de la courbe perte de poids est quelquefois peu net. FISCHER et RAHLFS (26) observent aussi la décroissance subite de poids, mais c'est la pression qu'ils font varier en se maintenant à température constante, ce qui marquerait beaucoup mieux le point d'ébullition. C'est une méthode analogue qui a été utilisée par VETJUKOV (27) dans le cas des mélanges à base de AlF_6Na_3 .

D'autres auteurs s'affranchissent de l'erreur de surchauffe en utilisant la méthode de condensation : la température de la vapeur est mesurée à différentes hauteurs au-dessus du liquide en ébullition. A une certaine distance du liquide où la vapeur se condense, la température est constante et représente le point de condensation. De même, on peut songer à utiliser la méthode du point de rosée dans le cas où dans la région au contact de la vapeur il existe un endroit dont on peut faire varier la température. On refroidit cet endroit jusqu'à observer le démarrage de la condensation. Ainsi SOMORJAI (28) utilise cette dernière méthode en même temps qu'une jauge de Bourdon en quartz pour l'étude de CoBr_2 . Ces deux méthodes ne présentent cependant aucun avantage sur la méthode d'ébullition, si on s'est affranchi de la surchauffe. Elles sont au contraire plus difficiles à mettre en oeuvre, sinon aléatoires. Elles ne peuvent pas être préférées à la méthode d'ébullition dans notre cas.

2) Méthode de transport

REGNAULT (29) et WARTENBERG (30) utilisaient déjà cette méthode. Elle consiste à faire passer au-dessus du mélange étudié, ou à y faire barboter, un courant de gaz inerte vis-à-vis de ce mélange, à température et à pression totale constantes. La vapeur est condensée ou collectée par absorption ou combinaison chimique. Le gaz transporteur est supposé se saturer des vapeurs, et la pression de vapeur peut être obtenue à partir de la mesure du débit de gaz transporteur et de la perte de poids du mélange par unité de temps. Les difficultés sont de s'assurer que l'on travaille bien dans un domaine de débit où le gaz transporteur est saturé de vapeur, et de tenir compte de la diffusion, qu'on diminue le plus possible en réduisant les orifices d'entrée et de sortie du gaz transporteur dans la chambre de saturation à un petit diamètre. FISCHER et GEWEHR (31) préconisent de diluer le gaz transporteur à partir de l'orifice de sortie de la chambre de saturation.

D'autre part, toutes les mesures sur les systèmes contenant plus d'un gaz sont sujettes à des erreurs, dues à la diffusion thermique, et leur élimination doit être le premier souci lors de la conception du four. La diffusion thermique se produit toujours lorsqu'un mélange de gaz de poids molaires différents se trouve dans un espace où il existe un gradient de température. Son mécanisme n'est pas simple, et il est difficile de faire les corrections par calcul théorique. On préconise de préchauffer le gaz à une température voisine de celle de l'équilibre, et de localiser les gradients de température à l'entrée et à la sortie du four. Les flux en ces endroits doivent être suffisamment élevés pour éliminer les effets de diffusion, c'est-à-dire que les orifices doivent être réduits à des tubes étroits.

Mais, d'après KUBASCHEWSKI (8), la méthode de transport est celle qui est convenable le plus souvent, car elle peut presque toujours être utilisable, sous une forme ou sous une autre, même lorsque toutes les autres sont défaillantes. De plus, si la vapeur comprend deux, ou plusieurs, composants volatils, des méthodes statiques telles que celles qui seront rappelées plus loin ne peuvent donner que la pression totale, tandis que la méthode de transport permet une analyse complète. Il faut remarquer cependant qu'elle nécessite la connaissance préalable de la masse molaire des vapeurs (au contraire de la méthode d'ébullition par exemple).

C'est la méthode de transport qu'utilisait VAJNA (32) dans le cas des mélanges à base de AlF_6Na_3 . Il mesurait la perte de poids par unité de temps du bain en fonction du débit de gaz transporteur, le bain étudié étant contenu dans un creuset de graphite cylindrique suspendu au moyen d'un fil de nickel-chrome au plateau d'une balance analytique ; ce creuset était lui-même contenu dans une chambre de saturation en graphite. Le domaine de température étudié se situe entre 950 et 1100° C.

3) Méthodes statiques :

Des méthodes statiques ont aussi été développées pour la mesure des pressions de vapeur des sels fondus, mais elles ne sont que rarement utilisables. Par exemple, pour le cas d'un halogénure qui n'attaque pas la silice, KUBASCHEWSKI (8) indique une méthode manométrique à l'aide d'une cloche de molybdène plongeant dans de l'étain fondu contenu dans un récipient de silice clos. L'halogénure est placé sous la cloche. On fait le vide au-dessus de la cloche, et on chauffe à la température désirée. On maintient l'équilibre de la cloche pendant le chauffage par une pression de gaz inerte que l'on règle de façon à maintenir la cloche à sa position initiale.

Une telle méthode ne peut pas être envisagée dans notre cas, à cause de l'agressivité du milieu. De même, l'emploi d'une jauge de Bourdon, l'élévation d'une colonne manométrique liquide, la distorsion d'un diaphragme flexible, ne sont pas non plus envisageables.

Enfin, il faut signaler une méthode pseudo-statique préconisée par RODEBUSCH et DIXON (33) et utilisée par CANTOR (34). Le bain est contenu dans une cellule munie de deux tubes verticaux, l'un conduisant à un robinet et à une pompe à vide, l'autre à un manomètre qui mesure une pression de gaz inerte. Un manomètre différentiel indique la différence de pression entre les deux tubes. Au départ l'appareil est rempli de gaz inerte à une pression supérieure à la pression de vapeur à mesurer. On l'abaisse par petites diminutions en manoeuvrant le robinet conduisant à la pompe à vide, en attendant assez longtemps après chaque manipulation pour que le manomètre différentiel donne une indication stable. Aussi longtemps que la pression de gaz inerte est plus grande que la pression de vapeur dans la cellule, il ne s'établit pas de différence per-

manente de niveau dans le manomètre différentiel. Mais dès que la pression de vapeur se trouve légèrement supérieure à la pression de gaz inerte, une différence permanente s'établit, et cette pression de gaz inerte, alors sensiblement égale à la pression de vapeur, peut être lue sur le manomètre. L'étalonnage de l'appareil était fait par les auteurs à l'aide de NaCl, dont la courbe de pression de vapeur est connue. Le manomètre différentiel contenait du phtalate de dibutyle, et l'amplification permettait d'atteindre 0,02 mm Hg.

Nous avons songé au début de notre expérimentation à utiliser la méthode de RODEBUSCH et DIXON, mais finalement la réalisation de l'appareillage dans le cas de nos mélanges s'avérait assez délicate et de ce fait apparaissait comme plus difficile à mettre en oeuvre que la méthode d'ébullition, généralement considérée comme susceptible de donner une excellente précision.

III - MESURE DES MASSES MOLAIRES

Des méthodes directes peuvent être envisagées pour la mesure des masses molaires des vapeurs des sels fondus. Elles vont être rappelées. Mais il apparaît finalement que c'est la combinaison de la méthode de transport et de celle d'ébullition qu'il est préférable d'adopter, d'autant plus que les méthodes directes ne peuvent s'appliquer qu'à l'étude d'une vapeur sèche, et non pas d'une vapeur en équilibre avec le liquide, comme c'est le cas dans la méthode de transport.

En ce qui concerne les méthodes directes, BOCKRIS, WHITE et MACKENZIE (9) rappellent la méthode des densités de vapeur, mais indiquent qu'un travail moderne de ce type manque. DATZ et SMITH (35) étudient la composition moléculaire de la vapeur de INa, en partant de valeurs de poids molaire déterminées en mesurant la pression absolue exercée par un poids connu de sel complètement vaporisé et contenu dans un récipient de silice porté à la température voulue, le liquide manométrique étant l'or fondu.

De même VAJNA (32), qui étudie les mélanges à base de AlF_6Na_3 , utilise la méthode de MAYER qu'il adapte pour des températures allant jusqu'à 1500 °C, le composé étudié étant totalement vaporisable à cette température. VAJNA utilise un récipient de platine, et tient compte du fait que la tem-

température d'expérience est probablement inférieure à la température d'ébullition du mélange sous la pression atmosphérique. Aussi étudie-t-il la variation de la masse molaire observée en fonction du poids de mélange introduit dans l'appareil, et il admet que la vaporisation est complète lorsque, diminuant de plus en plus le poids de mélange, il obtient une valeur de masse molaire constante. Il semble que cette méthode n'ait pas été utilisée par d'autres auteurs que VAJNA.

Par contre, un certain nombre d'auteurs ont utilisé la combinaison des méthodes d'ébullition et de transport en vue de la détermination des masses molaires, notamment dans le cas où des complexes sont supposés ; on peut citer les travaux de SCHRIER (36) qui étudie les mélanges $KCl - MgCl_2$, et qui montre que les sels purs sont dimérisés en partie entre 995 et 1100 ° C, ainsi que la formation d'un complexe $KMgCl_3$; ceux de BARTON et BLOOM (37) qui, par exemple, étudient la masse molaire des vapeurs de $NaCl$ et de KCl , qui sont polymérisées (on admet que c'est le dimère qui se forme, mais en partie dissocié); ces auteurs calculent les constantes de dissociation à partir des courbes de pression totale et de masse molaire moyenne en fonction de la température, la masse molaire moyenne étant obtenue en comparant les résultats de la méthode d'ébullition et de la méthode de transport. L'association moléculaire dans les vapeurs d'halogénures alcalins a aussi été étudiée par DATZ, SMITH et TAYLOR (38), puis par WILKINS (39).

Etant donné le grand nombre d'avantages qu'elle présente, c'est cette combinaison de la méthode d'ébullition et de la méthode de transport que nous avons choisie.

CHAPITRE II

VUE D'ENSEMBLE SUR LES RESULTATS DE MESURE DES PRESSIONS DE VAPEUR DES SELS FONDUS.

I - CORPS PURS

Dans l'ouvrage de KUBASCHEWSKI et EVANS (8), les pressions de vapeur sont exprimées en fonction de la température par des équations de la forme

$$\log p = A.T^{-1} + B.\log T + CT + D$$

Les tables sont celles des coefficients A, B, C, D. Mais C est nul, pour 90 % des corps environ. De nombreuses valeurs sont empruntées à KELLEY, ENCHEM, BREWER, SCHELL (8), mais elles sont complétées par d'autres ; par exemple on trouve les valeurs A, B, C, D pour les halogénures KF, KCl, KBr, LiCl, NaF, NaCl.

Les premières tables sont précisément dues à KELLEY (40), et à BREWER (41), qui tabula et discuta les données sur les halogénures. Mais BOCKRIS (10) considère que jusque là la plupart des données de pression de vapeur des électrolytes fondus sont de précision douteuse. Il retient comme données suffisamment précises pour ne pas nécessiter de nouvelles mesures :

- celles de BARTON et BLOOM (42) qui étudient NaCl, de BLOOM, BOCKRIS, RICHARDS et TAYLOR (43) qui étudient d'autres halogénures tels que NaBr, AgCl, ZnCl₂, ZnBr₂, CdF₂, PbBr₂. Ces auteurs utilisent la méthode d'ébullition, entre 2 et 600 mm Hg, et la précision obtenue est 0,05 mm Hg.

- celles de SENSE (44, 45, 46, 47) pour NaF, BeF₂ et ZrF₄, de BLOOM et WELCH pour CaCl₂ et ZnCl₂ (48), de WOESTEN (49) pour SeCd, qui utilisent la méthode de transport.

En ce qui concerne les halogénures, les autres auteurs sont WARTENBERG (méthode d'ébullition), qui étudia AgCl , CuCl , CuBr , CuI , PbBr_2 , PbF_2 , TlF_3 , TlF , TlCl , TlI , CaF_2 , B_2O_3 , LiF , LiCl , LiBr , LiI , NaF , NaCl , NaBr , NaI , KF , KCl , KBr , KI , RbF , RbCl , RbBr , RbI , CsF , CsCl , CsBr , CsI de 900 à 1550 °C, et entre 50 et 780 mm de Hg. WARTENBERG étudia aussi NaOH et KOH .

II - MELANGES

Comme le rappelle BOCKRIS, la détermination de la pression de vapeur des mélanges de sels fondus doit avoir une application importante dans le calcul des activités, des coefficients d'activité et de la chaleur de mélange des constituants. En effet, les mélanges d'électrolytes fondus ne sont pas idéaux.

Dans de nombreux cas les résultats sont interprétés par la formation de complexes. Par exemple BARTON et BLOOM (50) concluent que dans la phase vapeur des mélanges de CdCl_2 et KCl riches en KCl existent des composés formés de ces deux molécules.

De même, SENSE, ALEXANDER, BOWMAN et FILBERT (46) qui, par la méthode de transport, étudient les pressions de vapeur du système $\text{NaF} - \text{ZrF}_4$ dans le domaine 599 - 1075°C, concluent, en se basant sur l'équation de DUHEM MARGULES et la stabilité thermodynamique du système, qu'en plus de NaF et ZrF_4 , un composé NaZrF_5 doit exister dans la phase vapeur. L'existence de ce composé une fois admise, ils calculent les pressions partielles des trois composés NaF , ZrF_4 et NaZrF_5 , et en première approximation la constante de dissociation de NaZrF_5 . La construction d'un diagramme de phases partiel du système $\text{NaF} - \text{ZrF}_4$, dérivé des données de pression de vapeur, indique un point azéotropique de composition indépendante de la pression et correspondant à 25 moles % de ZrF_4 ; les auteurs suggèrent l'existence du composé ZrF_7Na_3 dans le liquide.

SENSE et STONE (47) étudièrent de la même manière les systèmes $\text{RbF} - \text{ZrF}_4$ et $\text{LiF} - \text{ZrF}_4$, concluant à la formation des complexes PbZrF_5 et LiZrF_5 dans les phases vapeurs. Le système $\text{RbF} - \text{ZrF}_4$ a été aussi étudié par CANTOR, NEWTON, GRIMES et BLANKENSHIP (34) dans le but d'obtenir des in-

formations sur l'activité de ZrF_4 en fonction de la composition. Ils observent une déviation négative prononcée, qui doit résulter d'interactions entre les cations, monovalents et tétravalents, et l'ion commun. RbF étant peu volatil, comparé à ZrF_4 , les activités sont déduites simplement de la pression totale (le domaine d'étude se situe entre 10 et 250 mm Hg et entre 710 et 1265°C).

Comme autres études, on peut citer celles de RIEBLING et ERICKSON (51) qui étudient le système mono-triiodure de gallium par la méthode de transport, de FURBY et WILKINSON (52) sur le système $NaCl-BeCl_2$, de DEWING (53) pour le système $NaCl - AlCl_3$, de HOWELL, SOMMER et KELLOGG (54) qui étudient les systèmes $NaCl - ZrCl_4$, $KCl - ZrCl_4$, $NaCl - KCl - ZrCl_4$ par la méthode du point de rosée, enfin quelques travaux sur le système $NaF - AlF_3$ qui seront analysés plus loin.

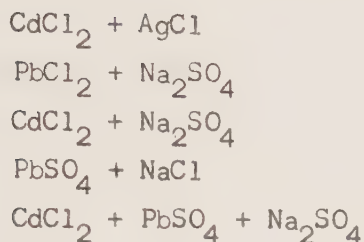
Enfin est parue une première étude thermodynamique systématique. Elle est due à BLOOM et WELCH (55), qui recherchent comment on peut déterminer l'activité à partir des mesures de pression de vapeur dans les systèmes de sels fondus. Ils rappellent d'abord les définitions de l'activité par TEMKIN (valable pour les sels à ions communs) et par FLOOD, FORLAND et GRJOTHEIM (56, 57, 58), qui remplacent dans l'équation de TEMKIN les fractions ioniques par les fractions ioniques équivalentes, pour tenir compte des forces électriques différentes existant lorsque des ions de différentes charges sont mélangés. Par exemple, pour les cations d'un mélange de sels fondus contenant $n_{M^{++}}$ ions-g. de M^{++} , et n_{M^+} ions-g. de M^+ , la fraction ionique de TEMKIN s'écrit :

$$N_{M^{++}} = \frac{n_{M^{++}}}{n_{M^{++}} + n_{M^+}}$$

tandis que la fraction ionique équivalente de FLOOD s'écrit :

$$N'_{M^{++}} = \frac{n_{M^{++}}}{n_{M^{++}} + \frac{1}{2} n_{M^+}}$$

La modification de FLOOD s'applique en particulier aux systèmes réciproques. La méthode expérimentale de ces auteurs est celle de transport, à des températures telles que le seul composant volatil des mélanges étudiés, à savoir :



soit le chlorure du métal divalent.

Les résultats sont les suivants :

1) Système $\text{CdCl}_2 + \text{AgCl}$

La loi de RAOULT est vérifiée, ce que prévoit d'ailleurs le modèle de TEMKIN, donc les ions Cd^{++} peuvent remplacer les ions Ag^+ au hasard dans le réseau de cations (la charge inégale est sans influence).

2) Systèmes réciproques $\text{PbCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ et $\text{CdCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Les auteurs constatent que la loi de RAOULT ne s'applique plus. On obtient des écarts positifs considérables par rapport au modèle de TEMKIN, particulièrement aux basses fractions molaires de CdCl_2 . Les activités expérimentales sont données approximativement par l'équation $a_{\text{MCl}_2} = (x_{\text{MCl}_2})^2$, x étant la fraction molaire ordinaire.

En résumé, pour tous les systèmes réciproques étudiés, on observe de grands écarts par rapport aux valeurs prédites par l'équation de TEMKIN.

L'activité de FLOOD s'écrit :

$$a_{\text{MCl}_2} = N'_{\text{M}^{++}} \cdot N'_{\text{Cl}}$$

et cette équation, pour les systèmes réciproques étudiés, se réduit à :

$$a_{\text{MCl}_2} = (x_{\text{MCl}_2})^2$$

Les calculs montrent que les activités expérimentales s'accordent mieux avec le produit des fractions ioniques équivalentes qu'avec les activités de TEMKIN.

Cette étude thermodynamique a encore été développée par BLOOM et WELCH (59), et par FORLAND (60), mais sans apporter de compléments notables. Il apparaît ainsi que le modèle de TEMKIN, conduit à des conclusions satisfaisantes pour des systèmes tels que $\text{AgCl}-\text{CdCl}_2$, où l'anion Cl^- est commun aux deux sels. Par contre l'emploi des fractions ioniques équivalentes est nécessaire dans le cas des systèmes réciproques.

En conclusion, on peut remarquer que ce travail de BLOOM et WELCH, assez récent, ne concerne encore que des systèmes relativement simples. Une méthode thermodynamique générale de traitement de l'activité pour les systèmes liquide - vapeur des sels fondus n'existe pas encore.

CHAPITRE III

LE SYSTEME NaF - AlF_3

L'étude de l'équilibre solide - liquide des mélanges NaF - AlF_3 a déjà apporté une contribution importante à la connaissance de la structure de la phase liquide de ce système, dont il convient d'abord de rappeler l'essentiel. Puis les données déjà acquises sur les pressions de vapeur et sur la connaissance des espèces chimiques composant la vapeur seront examinées.

I - EQUILIBRE SOLIDE - LIQUIDE

Le diagramme de phases solide - liquide du système NaF - AlF_3 est à l'heure actuelle déterminé avec précision, ce qui a permis son étude thermodynamique. Le liquidus présente un point indifférent (61) correspondant à la composition AlF_3 , 3 NaF (cryolithe). Certains auteurs (62) (4) indiquent aussi un point indifférent correspondant à la composition AlF_3 , NaF, mais aucune preuve expérimentale suffisante n'a pu être donnée. Les structures cristallines des différentes phases solides ont été étudiées, et les résultats, analysés par VAJNA (32) font intervenir les anions AlF_6^{3-} , AlF_4^- , et F^- et le cation Na^+ . A température relativement basse, les phases solides apparaissent comme des combinaisons entre les molécules AlF_6Na_3 , AlF_4Na et NaF. Ainsi, d'après GOTTARDI (63), les mélanges en toutes proportions de NaF et AlF_3 contiennent des molécules AlF_6Na_3 dès 515 °C. D'autre part, AlF_6Na_3 commence à se décomposer à l'état solide vers 860 °C (64) donnant naissance à un nouveau type d'anions complexes, AlF_4^- .

Les auteurs sont actuellement d'accord pour admettre que le liquide est composé de cations Na^+ et d'anions AlF_6^{3-} , AlF_4^- et F^- .

Le point indifférent du liquidus correspondant à la composition AlF_3 , 3 NaF caractérise la dissociation partielle de l'anion AlF_6^{3-} , selon le schéma :



La constante d'équilibre de cette dissociation a été calculée au voisinage de la température de fusion de AlF_6Na_3 . La valeur obtenue par M. ROLIN et M. BERNARD est $K = 0,020$ (6).

II - EQUILIBRE LIQUIDE - VAPEUR

Il semble que les études jusqu'ici faites sur l'équilibre liquide - vapeur du système $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ puissent être classées en deux groupes :

- A) Reconnaissance qualitative des espèces chimiques composant la vapeur
- B) Mesure des pressions de vapeur et des masses molaires.

A - Reconnaissance qualitative des espèces chimiques

1) Absorption infra-rouge

Les spectres infra-rouge des vapeurs de AlF_3 et AlF_6Na_3 ont été enregistrés par PAULE (65), puis par McCORY, PAULE et MARGRAVE (66). AlF_3 a été étudié jusqu'à 1250°C ; il donne une seule et forte bande d'absorption à 945 cm^{-1} . De même, les vapeurs de AlF_6Na_3 donnent une forte bande d'absorption à $853 - 880 \text{ cm}^{-1}$, qui vraisemblablement est caractéristique de la molécule gazeuse AlF_4Na , mais sans que la bande d'absorption de AlF_3 ou de NaF apparaisse (entre 900 et 1200°C). Les auteurs calculent l'enthalpie de sublimation de AlF_3 , qui serait :

$$\Delta H_{\text{subl}} = 59 \pm 10 \text{ kcal/mole}$$

2) Combinaison de l'analyse chimique et de la diffraction des rayons X

Le composant essentiel de la vapeur des bains industriels est AlF_4Na , comme l'a reconnu notamment HOWARD (67), qui utilisait une méthode de transport. Il faisait passer un courant d'argon sur des mélanges $\text{NaF} - \text{AlF}_3$, et observait que le condensat avait la composition AlF_4Na . Le même résultat a été obtenu en utilisant H_2 et N_2 comme gaz transporteur. HOWARD précise que le composé AlF_4Na est très volatil à partir de 900°C . Il peut être préparé en trempant les vapeurs. La poudre fine obtenue est duveteuse et sa densité apparente est faible. Mais si on ne trempe pas les vapeurs, elles se décomposent

en $\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5$ et AlF_3 . Ces résultats sont appuyés par l'analyse aux rayons X.

GINSBERG et BOHM (68), puis GINSBERG et RESCH (69) ont apporté des précisions sur cette transformation et sur la composition des vapeurs des bains industriels.

Dans la première étude (68), des mélanges $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ de compositions diverses sont chauffés pendant quatre heures en creuset de platine à $1090^\circ \pm 10^\circ\text{C}$. Les vapeurs sont condensées sur une masse de cuivre refroidie à l'eau (on remarque donc que les expériences de GINSBERG et BOHM n'ont eu lieu qu'à une seule température et que les vapeurs étaient fortement trempées). L'analyse du condensat finement cristallisé est faite chimiquement et par diffraction aux rayons X. Les résultats font apparaître que les vapeurs (à la température de 1090°C) ont pratiquement la composition AlF_4Na pour les compositions de liquide comprises entre AlF_3 , 3 NaF et AlF_3 , NaF . GINSBERG et BOHM pensent devoir conclure sans équivoque que les composés $\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5$ ou AlF_6Na_3 , qui donnent des vapeurs de teneur en AlF_3 élevée, ne peuvent pas être stables. Par diffraction aux rayons X, les auteurs établissent que la vapeur de AlF_6Na_3 contient des molécules $\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5$ accompagnant AlF_4Na . Le composé AlF_4Na est difficile à isoler à cause de sa décomposition en $\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5$ et AlF_3 au refroidissement (décomposition mise pour la première fois en évidence par HOWARD, comme cela a été rappelé ci-dessus). Ce n'est que la vapeur des bains plus riches en NaF que AlF_3 , 3 NaF qui contient AlF_6Na_3 . Par contre, lorsqu'il s'agit de bains plus riches en AlF_3 que AlF_3 , 3 NaF , c'est $\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5$ et AlF_4Na que l'on trempe.

GINSBERG et BOHM pensent enfin qu'un composé plus riche en AlF_3 que AlF_4Na , ainsi qu'un composé plus riche en NaF que AlF_6Na_3 ne peuvent pas exister, que AlF_3 ne peut pas se trouver dans un mélange en même temps que AlF_6Na_3 et $\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5$. Autrement dit, AlF_3 ne peut pas apparaître en même temps que NaF tant que la formation d'une composition plus riche en AlF_3 ou NaF est possible.

Dans la seconde étude (69), GINSBERG et RESCH examinent aux rayons X les produits de trempe d'un certain nombre de mélanges liquides et de leurs vapeurs. Les résultats essentiels sont les suivants :

a) Composition AlF₃ , 3 NaF

Le liquide refroidi lentement donne un spectre normal (raies du composé AlF₆Na₃). Par contre, le liquide trempé fournit une raie nouvelle qu'on ne peut qu'identifier avec celle de AlF₄Na. L'analyse des condensats d'une cuve industrielle d'électrolyse a donné surtout les raies de AlF₄Na parmi les raies faibles de Al₃F₁₄Na₅, et la mesure du rapport des intensités des principales raies incite à conclure que le produit contient environ 75% de AlF₄Na.

b) Composition 3 AlF₃ , 5 NaF

Les vapeurs se dissocieraient selon l'équation :



c) Composition AlF₃ , NaF

Le liquide trempé est composé de l'espèce chimique AlF₄Na, mais le liquide refroidi lentement se décompose en Al₃F₁₄Na₅ et AlF₃. Quant à la vapeur, lorsque le refroidissement du condenseur est efficace, les produits de condensation obtenus par trempe à partir de 1200 °C donne exclusivement les raies de AlF₄Na, sans absolument rien d'autre qui indiquerait l'existence d'autres composés, pas même Al₃F₁₄Na₅.

GINSBURG et RESCH précisent enfin que la transformation de la phase solide de AlF₄Na en Al₃F₁₄Na₅ et AlF₃ s'effectue à 470 °C, ce qu'indiquait déjà HOWARD (67).

B - Mesures de pressions de vapeur et de masses
.....
molaires
.....

Il semble que seuls VETJUKOV (27) et VAJNA (32) aient publié des résultats de mesure de pressions et de masses molaires moyennes de vapeur des mélanges NaF - AlF₃.

VETJUKOV utilisait la méthode d'ébullition et aboutissait aux conclusions suivantes :

- les isothermes de pression de vapeur présentent un maximum pour la composition AlF₃, NaF.

- la courbe de chaleur molaire de vaporisation en fonction de la composition présente un maximum pour une composition liquide voisine de AlF_3 , 3 NaF.

VAJNA utilisait la méthode de transport. Les isothermes qu'il obtient présentent encore un maximum pour la composition AlF_3 , NaF. De plus les condensats ont la même composition que le liquide initial pour cette composition AlF_3 , 3 NaF.

Utilisant la méthode de transport pour la mesure des pressions de vapeur, VAJNA devait mesurer indépendamment les masses molaires des vapeurs. C'est la méthode de MAYER qu'il a adopté à cet effet (voir plus haut). Les résultats qu'il obtient sont les suivants :

a) pour la composition liquide AlF_3 , NaF, la masse molaire de la vapeur est 126, ce qui correspond effectivement à l'espèce chimique AlF_4Na , alors que si la vapeur était un mélange d'une mole de AlF_3 pour une mole de NaF, la masse molaire moyenne serait 63.

b) pour AlF_3 , VAJNA obtient 84.

c) pour la composition 3 AlF_3 , 5 NaF, VAJNA obtient environ 92, ce qui correspond à 2 NaF pour 3 AlF_4Na .

d) quant à la composition AlF_3 , 3 NaF, VAJNA n'obtient pas de valeur constante.

VAJNA conclut que les espèces chimiques composant la vapeur des bains de AlF_6Na_3 sont NaF et AlF_4Na , et ces bains de AlF_6Na_3 se comporteraient en première approximation comme s'ils étaient constitués de deux liquides complètement miscibles, l'un très volatil (AlF_4Na), et l'autre peu volatil (NaF).

III - CONCLUSION

L'étude bibliographique précédente révèle l'existence de l'espèce chimique AlF_4Na dans la phase vapeur, et celle des ions AlF_4^- dans la phase liquide. Sans doute la composition AlF_3 , NaF peut-elle être considérée comme une espèce chimique pure. C'est pourquoi nous avons limité notre étude expérimentale de l'équilibre liquide - vapeur du binaire NaF - AlF_3 au domaine de composition compris entre NaF pur et la composition AlF_3 , NaF.

Le domaine de composition plus riche en AlF_3 que AlF_3 , NaF a été étudié par VETJUKOV (27) et VAJNA (32).

DEUXIEME PARTIE
=====

DETERMINATION DU DIAGRAMME DE PRESSIONS DE VAPEUR TOTALES
PAR LA METHODE D'EBULLITION

CHAPITRE IV

I - PRINCIPE DE LA METHODE

Au contraire de VETJUKOV (27) par exemple, qui observait le point d'ébullition par la perte subite de poids qui lui correspond, nous avons préféré la méthode directe, qui consiste à repérer le palier de température de la courbe de chauffage sous une pression donnée.

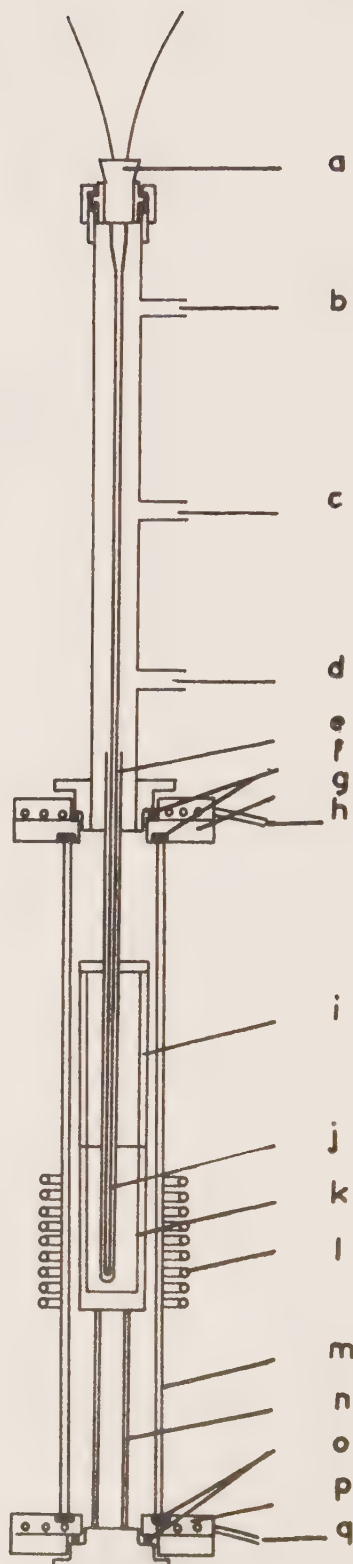
Le seul risque d'erreur est la surchauffe, que l'on peut éliminer en principe en disposant le couple dans la vapeur. C'est la pratique généralement adoptée pour les mesures au voisinage de la température ambiante, où un équilibre thermique de l'ensemble de l'appareil est facilement réalisé. A température élevée cependant, l'échange rapide de la chaleur entre un thermocouple placé dans la vapeur et les parois du récipient (qui sont à température plus élevée), peut conduire à des résultats erronés. En principe, l'erreur peut être réduite en disposant des écrans, mais il nous est apparu que le couple peut tout simplement plonger dans le liquide, et il n'y a alors plus d'erreur possible due à un mauvais équilibre thermique, étant donné la grande masse calorifique du liquide. Nous sommes donc arrivés à la même conclusion que BARTON et BLOOM (42), bien que ces auteurs éliminent la surchauffe en faisant barboter un courant d'azote dans le bain. Cela nous est apparu inutile. En effet, nous enregistrons les courbes de température d'une manière continue à l'aide d'un potentiomètre électronique enregistreur. Chaque fois qu'il y a surchauffe, elle se manifeste par un pic précédent le palier de température. Elle cesse toujours rapidement, et les paliers sont finalement observés à la même température que dans les cas où la surchauffe ne se produit pas. Pour plus de sûreté cependant, on recommence la mesure dans ces cas, après avoir laissé refroidir quelque peu le mélange.

II - APPAREILLAGE ET METHODE EXPERIMENTALE

Le schéma de l'appareil constitue la figure 1. Le

fig. 1
schéma de l'appareil

a_bouchon
b_tuyau de pompage
c_centrée d'air
d_raccord du manomètre
e_protège-couple
f_joints
g_couvercle de laiton
h_circulation d'eau
de refroidissement
i_cheminée de graphite
j_couple thermoélectrique
k_creuset
l_bobine de chauffage
par induction
m_tube de silice
n_support réfractaire
o_joints
p_couvercle de laiton
q_circulation d'eau
de refroidissement



bain est contenu dans un creuset de graphite placé dans l'axe d'un tube de silice et chauffé par haute fréquence. La hauteur du creuset dans le tube est réglée de façon que la zone très chaude se prolonge de plusieurs cm. au-dessus de la surface du bain, sinon la condensation des vapeurs finit par former un bouchon compact au-dessus de cette surface.

La puissance de chauffage est réglable très finement. Le palier d'ébullition est atteint à une vitesse de chauffage d'environ 50 °C par minute.

Avant la fusion, on réalise un vide primaire dans l'appareil, puis on établit la pression voulue entre 1 et 200 mm Hg, en introduisant de l'air ou de l'azote (nous avons vérifié que le remplacement de l'un par l'autre dans le cas des mélanges $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ donne rigoureusement les mêmes résultats), à l'aide d'une vanne à pointeau. Le volume mort de l'appareil est tel qu'il ne se produit qu'une très faible augmentation de pression pendant le chauffage, et la pression est finement mesurée au moment où se manifeste le début du palier d'ébullition. On utilise pour cela un manomètre différentiel à mercure muni de deux verniers, l'erreur absolue de mesure étant inférieure à 1/10 mm Hg.

Le couple est en chromel-alumel, toujours confectionné à partir de deux mêmes rouleaux de fil, ce qui garantit sa reproductibilité. Le protège couple est en acier inoxydable. Son extrémité est fixée à 1 cm environ du fond du creuset (de façon que la profondeur d'immersion soit suffisante pour que la température de la soudure chaude du couple soit rigoureusement la même que celle du liquide). Les deux fils sortent de l'appareil au travers d'un bouchon de caoutchouc assurant l'étanchéité, et se terminent par une soudure froide plongeant dans un mélange eau - glace.

Le potentiomètre enregistreur est muni d'un décaleur d'origine permettant toute mesure de f.e.m comprise entre -12,5 et + 50 mV, avec une erreur de $\pm 0,05$ mV, ce qui correspond à une erreur de ± 2 °C sur la température.

Le couple est renouvelé toutes les 10 mesures environ. L'étalonnage est réalisé par mesure de points de fusion à l'aide d'un appa-

reillage indépendant servant à la détermination des diagrammes de phases solide liquide (5). Les corps utilisés pour cela sont AlF_6Na_3 pur (1009 °C), NaCl (801 °C), l'eutectique $\text{AlF}_6\text{Na}_3 - \text{NaCl}$ (734 °C). L'étalonnage d'un couple neuf et d'un couple usagé a donné les résultats suivants :

	f.e.m en mV donnée par le palier de solidification	
	couple usagé	couple neuf
AlF_6Na_3	41,25	41,40
NaCl	33,25	33,30
eutectique $\text{AlF}_6\text{Na}_3 - \text{NaCl}$	30,70	30,75

Ces valeurs fournissent deux courbes de correction dont on prend la moyenne qui doit en principe, donner une précision de ± 2 °C. Mais tenant compte aussi de l'erreur de lecture sur le papier enregistreur, la précision dont on est assuré est finalement ± 4 °C.

La figure 2 donne deux exemples de paliers d'ébullition enregistrés, l'un ayant été obtenu sans que se manifeste de surchauffe, l'autre montrant un pic de surchauffe. Sur toutes les courbes sont aussi visibles les points de liquidus, qui sont en accord avec ceux déterminés par M. ROLIN (5).

La validité de notre méthode a été vérifiée en établissant la courbe de pression de vapeur de NaCl en fonction de la température. Se référant à la discussion de BOCKRIS (10), les meilleurs résultats de la littérature sont ceux de BARTON et BLOOM (42); leurs résultats et les nôtres sont reportés sur la figure 3. On constate qu'ils sont en très bon accord.

Les produits utilisés pour la préparation des mélanges sont :

- une cryolithe naturelle (point de fusion observé 1008 °C)
- NaF pour analyse Merck (point de fusion observé 996 °C)
- AlF_3 sublimé sous vide selon la méthode décrite par M. ROLIN (70).

La cryolithe synthétique réalisée à l'aide des deux

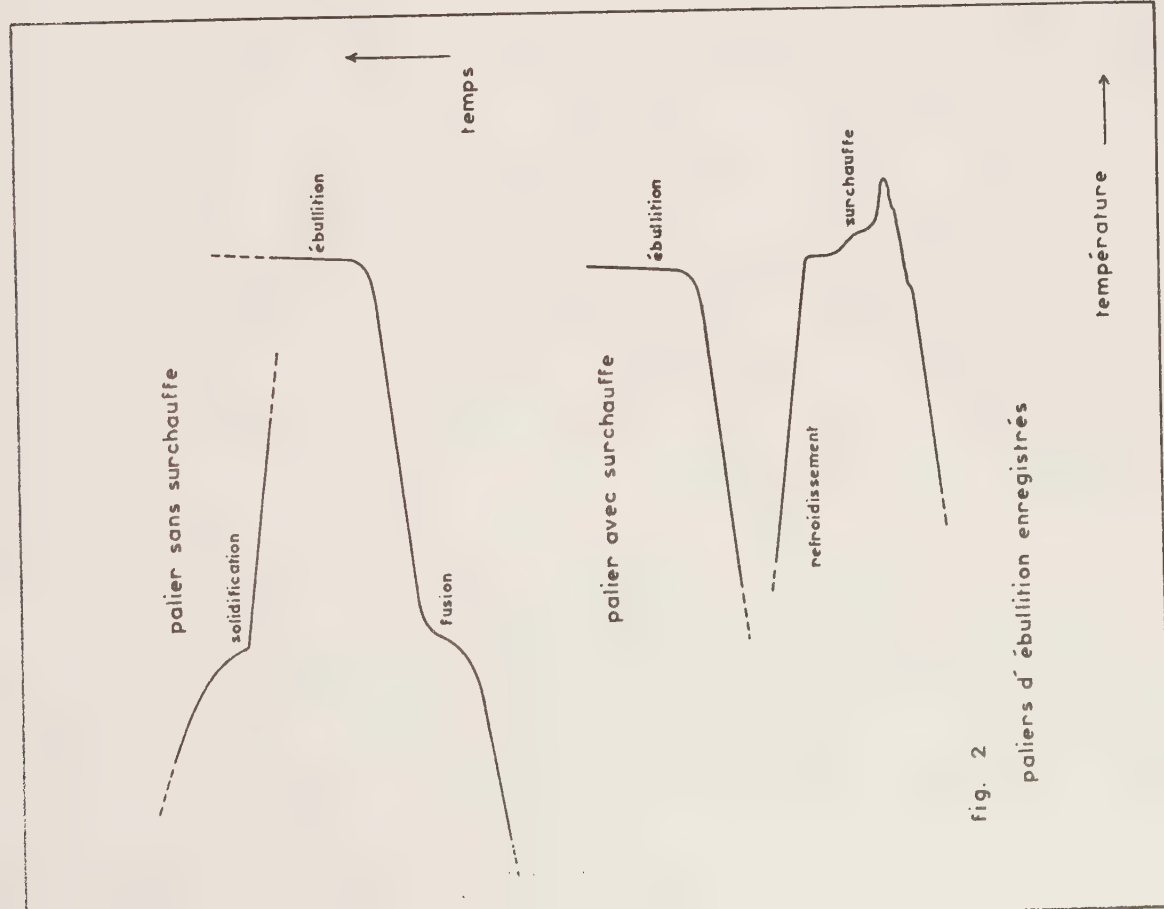


fig. 2

paliers d'ébullition enregistrés

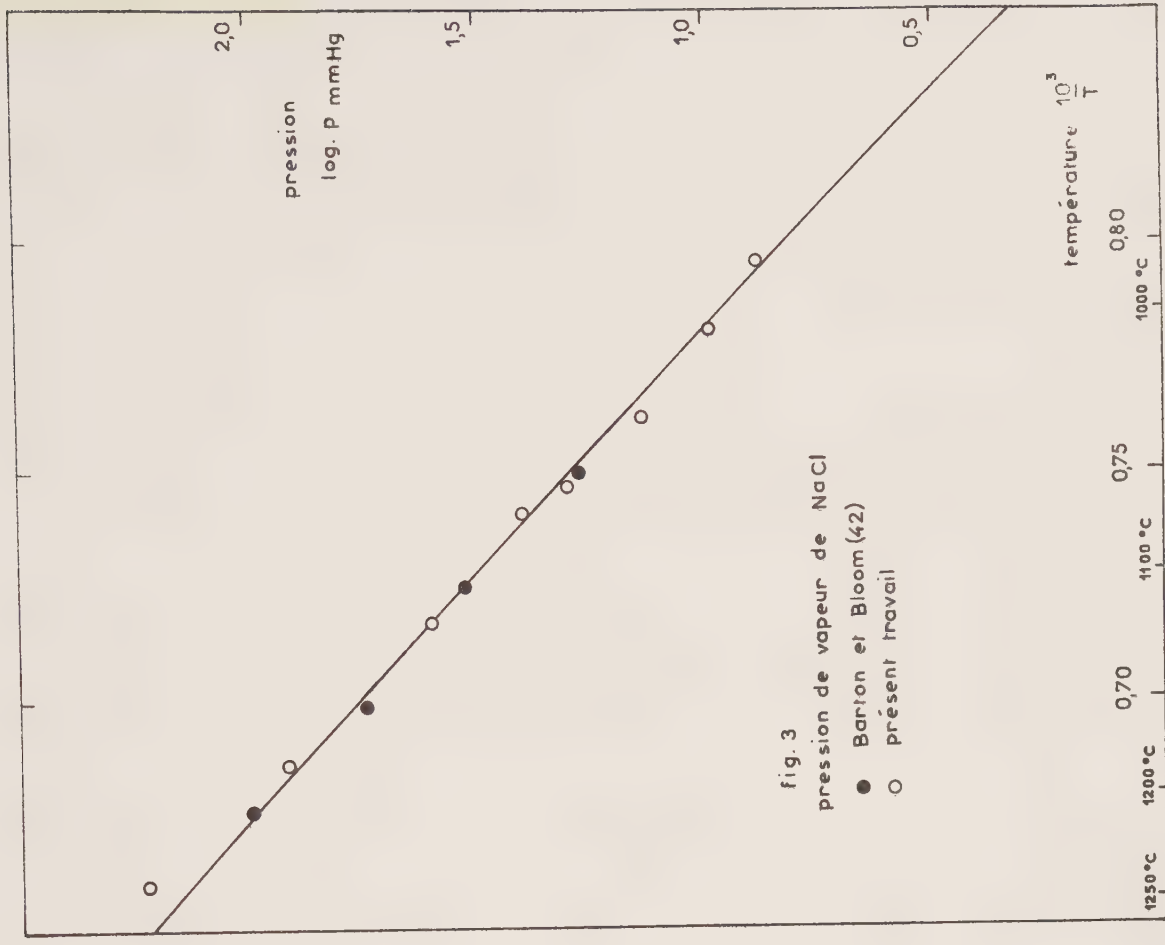


fig. 3

pression de vapeur de NaCl

● Barton et Bloom (42)

○ présent travail

derniers produits mélangés en quantités stoechiométriques accuse elle aussi un point de fusion de 1008 °C.

III - RESULTATS

L'ensemble des points expérimentaux obtenus (une centaine environ) est donné par le tableau I et les figures 4 et 4bis. Pour chacune des 13 compositions étudiées est tracée une courbe de pression de vapeur totale en fonction de la température.

Le nombre de compositions expérimentées, ainsi que le nombre de mesures effectuées pour la détermination de chacune des courbes, apparaissent comme suffisants pour permettre une interpolation précise du diagramme.

Tenant compte de la variation possible de la chaleur de vaporisation d'un mélange donné avec la température, et en se référant à la thermodynamique classique, chaque courbe doit avoir une équation de la forme :

$$\log p = - \frac{A}{T} + B \log T + C \quad (1)$$

le coefficient A représentant, à un facteur constant près, la chaleur de vaporisation.

Or, si les points expérimentaux sont représentés non pas par p en fonction de t, mais par log p en fonction de $-\frac{1}{T}$ (fig. 5), il apparaît que les courbes obtenues sont des droites. Sur tout le domaine de température étudié, le terme correctif B log T est donc négligeable, et par conséquent aussi la variation de la chaleur de vaporisation avec la température. On peut en conséquence admettre que les valeurs expérimentales sont correctement représentées par l'équation simple de la forme :

$$\log p = - \frac{A}{T} + C \quad (2)$$

La figure 6 indique que la pente des droites, comme leur ordonnée pour une même abscisse, varie d'une manière continue avec la composition. Celle-ci est exprimée par la fraction molaire de AlF_3 dans un mélange considéré comme étant de NaF et de AlF_3 . Pour exprimer la composition en poids %

fig. 4
résultats expérimentaux

n°	NaF %	AlF_3Na_3 %
1	100	0
2	75	25
3	50	50
4	30	70
5	20	80
6	10	90

n°	AlF_3 %	AlF_3Na_3 %
7	0	100
8	10	90
9	20	80
10	30	70
11	36	64
12	40	60
13	44,5	55,5

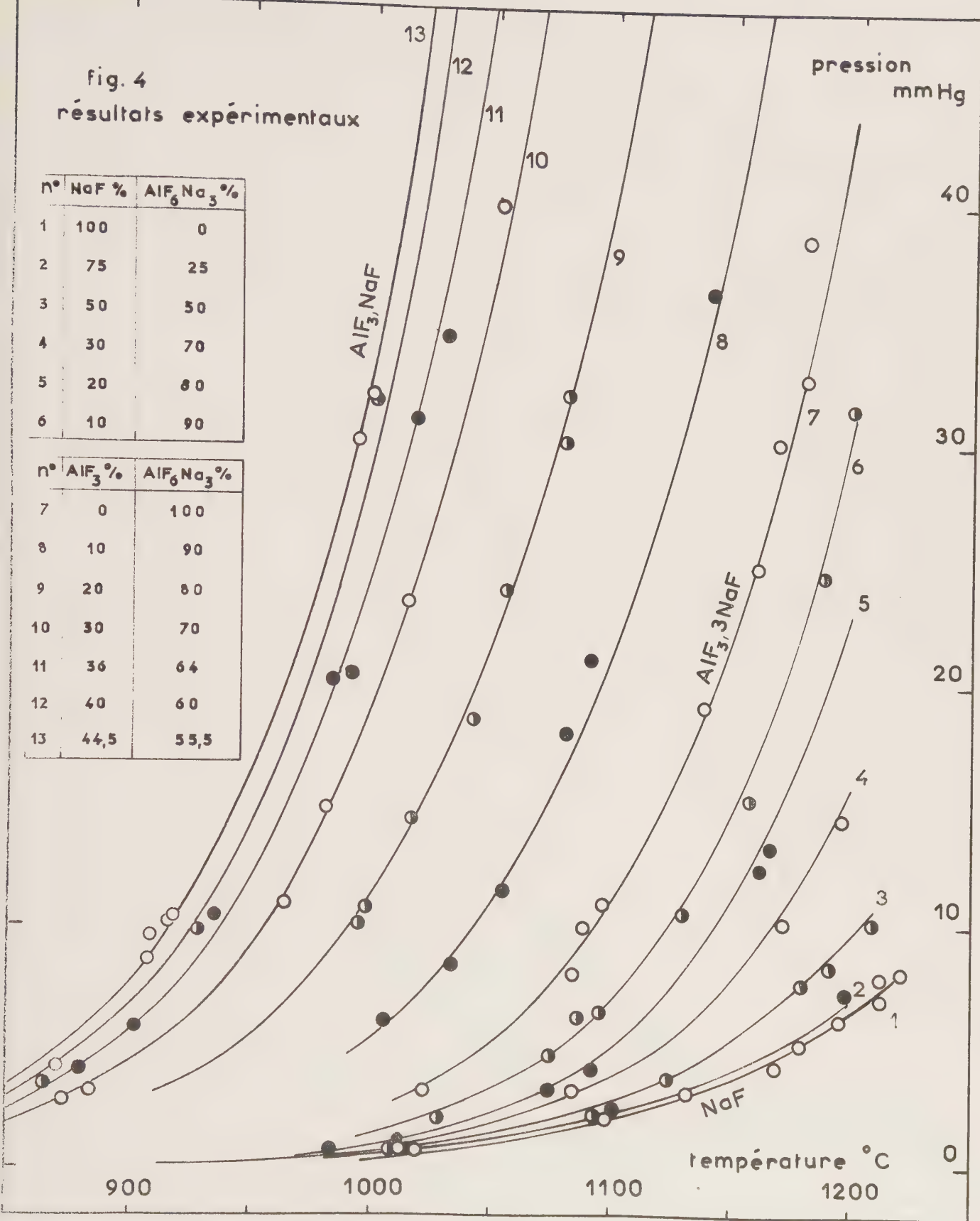


fig. 4 bis
résultats expérimentaux

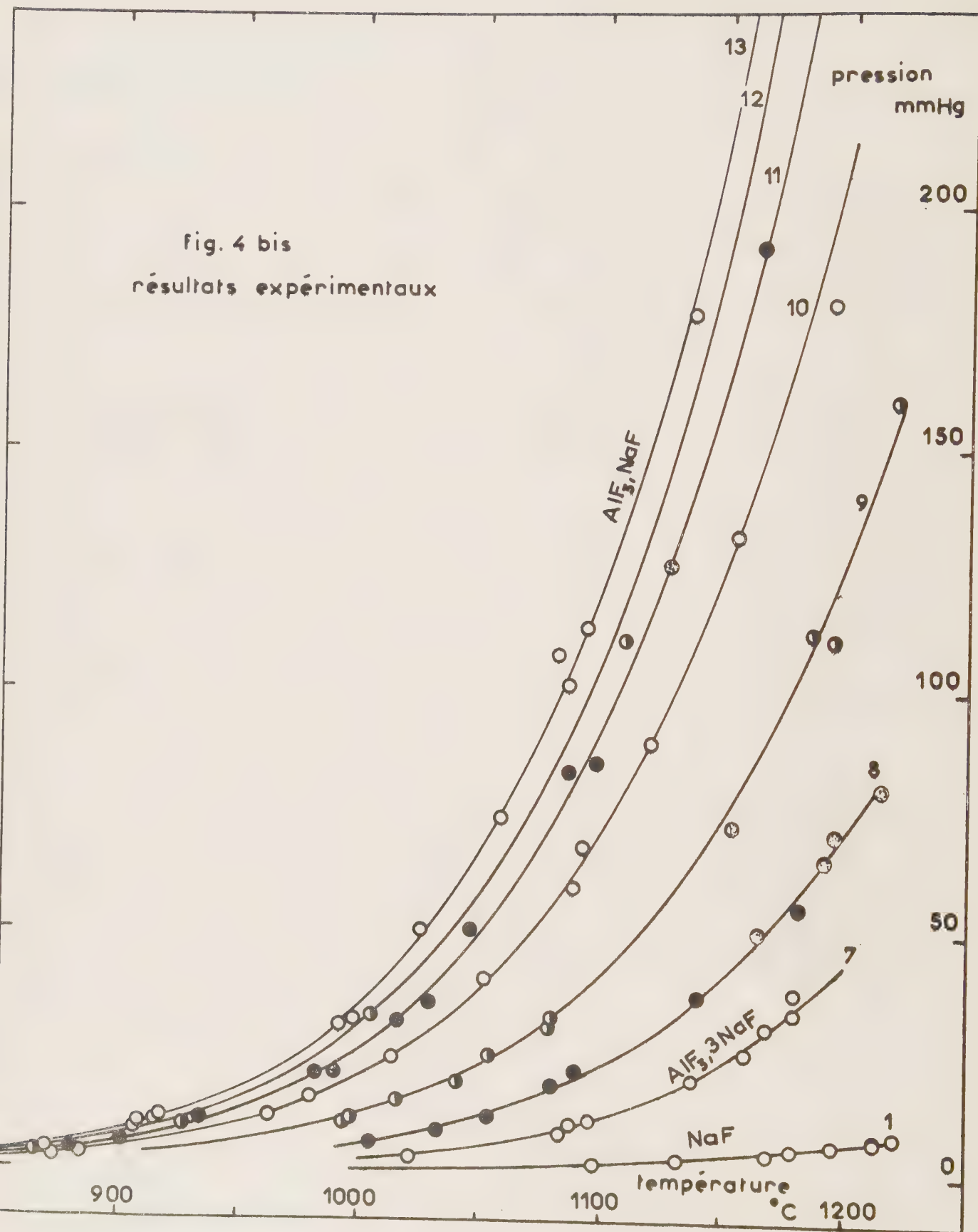
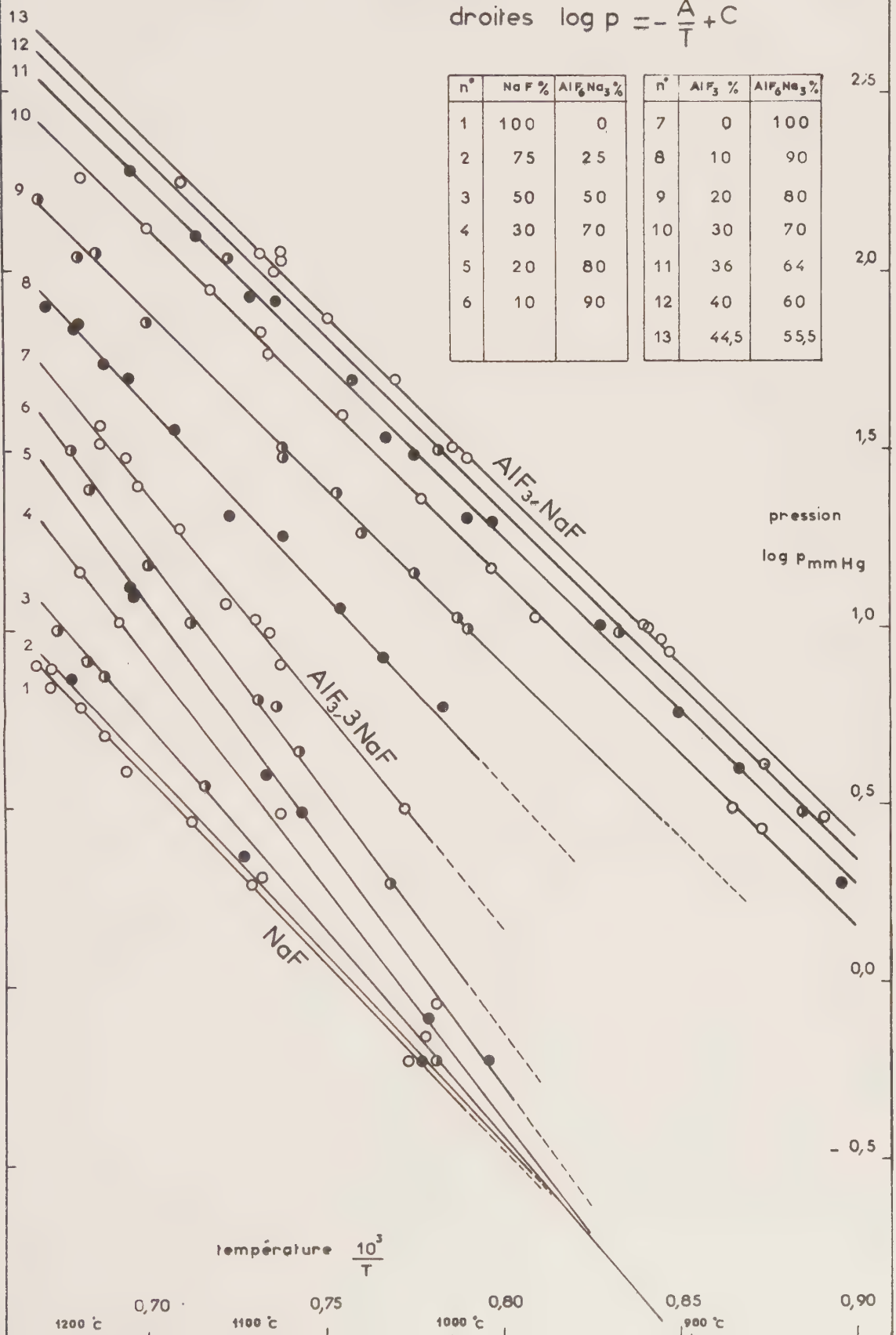


fig. 5

$$\text{droites } \log p = -\frac{A}{T} + C$$

n°	Na F %	AlF ₃ Na ₃ %	n°	AlF ₃ %	AlF ₃ Na ₃ %
1	100	0	7	0	100
2	75	25	8	10	90
3	50	50	9	20	80
4	30	70	10	30	70
5	20	80	11	36	64
6	10	90	12	40	60
			13	44,5	55,5



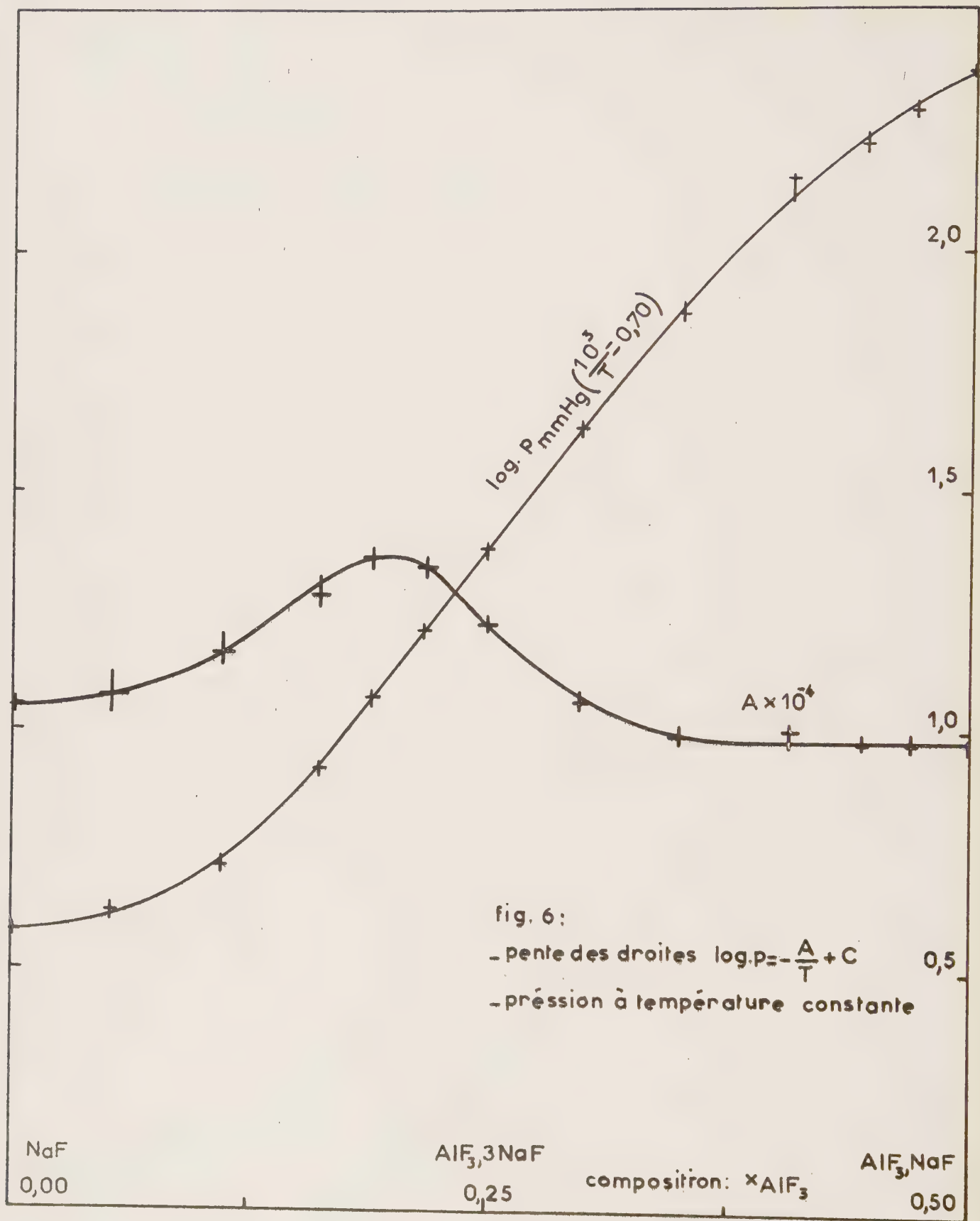


TABLEAU I

Composition	p mm Hg	t °C	$\frac{10^3}{T}$	log p
(1) NaF pur	0,7	1012	0,778	- 0,15
	0,6	1019	0,773	- 0,22
	1,9	1098	0,729	0,28
	2,9	1132	0,712	0,46
	4,0	1169	0,693	0,60
	5,0	1179	0,688	0,70
	6,0	1196	0,681	0,78
	6,9	1213	0,673	0,84
	7,8	1213	0,673	0,89
	8,0	1221	0,669	0,90
(2) NaF : 75 % - AlF_6Na_3 : 25 %	0,6	1015	0,777	- 0,22
	2,3	1101	0,727	0,36
	7,2	1198	0,679	0,86
(3) NaF : 50 % - AlF_6Na_3 : 50 %	0,6	1008	0,781	- 0,22
	2,0	1093	0,732	0,30
	3,6	1124	0,716	0,56
	7,4	1180	0,688	0,87
	8,2	1191	0,683	0,91
	10,0	1209	0,675	1,00
(4) NaF : 30 % - AlF_6Na_3 : 70 %	0,9	1007	0,781	- 0,05
	3,0	1084	0,737	0,48
	10,5	1172	0,692	1,02
	14,4	1196	0,681	1,16

(5) NaF : 20 % - AlF ₆ Na ₃ : 80 %	0,6	983	0,796	- 0,22
	0,8	1011	0,778	- 0,10
	3,0	1074	0,743	0,48
	3,9	1092	0,733	0,59
	12,3	1162	0,696	1,09
	13,2	1166	0,695	1,12
(6) NaF : 10 % - AlF ₆ Na ₃ : 90 %	1,9	1028	0,768	0,28
	4,5	1074	0,742	0,65
	6,1	1086	0,736	0,78
	6,3	1095	0,731	0,80
	10,4	1130	0,712	1,02
	15,2	1157	0,700	1,18
	24,6	1188	0,684	1,39
	31,6	1199	0,679	1,50
(7) AlF ₆ Na ₃ pur	3,1	1022	0,772	0,49
	7,9	1084	0,737	0,90
	9,9	1088	0,734	0,99
	10,8	1096	0,730	1,03
	19,1	1138	0,709	1,28
	24,9	1160	0,697	1,40
	30,1	1168	0,694	1,48
	32,8	1180	0,687	1,52
	37,6	1180	0,687	1,57
(8) AlF ₃ : 10 % - AlF ₆ Na ₃ : 90 %	6,0	1005	0,783	0,78
	8,3	1033	0,766	0,92
	11,4	1054	0,754	1,06
	18,0	1080	0,738	1,26
	21,1	1090	0,723	1,32
	36,4	1140	0,708	1,56
	50,0	1165	0,695	1,70
	55,0	1181	0,688	1,74
	65,0	1192	0,682	1,81
	70,5	1196	0,681	1,85
	80,0	1215	0,672	1,90

(9) AlF_3 : 20% - AlF_6Na_3 : 80 %	10,0	994	0,790	1,00
	10,7	997	0,787	1,03
	14,5	1016	0,775	1,16
	18,6	1041	0,760	1,27
	24,0	1054	0,753	1,38
	30,2	1079	0,739	1,48
	32,1	1080	0,738	1,51
	71,9	1154	0,700	1,86
	112,0	1186	0,686	2,05
	110,4	1195	0,681	2,04
	160	1219	0,670	2,20
(10) AlF_3 : 30 % - AlF_6Na_3 : 70 %	2,7	873	0,873	0,43
	3,1	884	0,865	0,49
	10,9	963	0,809	1,04
	14,9	980	0,797	1,17
	23,5	1014	0,777	1,37
	40,0	1052	0,755	1,60
	59,0	1089	0,734	1,77
	67,6	1092	0,732	1,83
	89,0	1120	0,718	1,95
	132	1155	0,700	2,12
(11) AlF_3 : 36 % - AlF_6Na_3 : 64 %	180	1194	0,682	2,26
	1,9	842	0,896	0,28
	4,0	880	0,867	0,60
	5,7	901	0,850	0,76
	10,4	934	0,828	1,02
	20,2	982	0,797	1,30
	20,5	990	0,790	1,31
	31,1	1016	0,776	1,49
	34,6	1029	0,767	1,54
	50,3	1046	0,758	1,70
	82,7	1086	0,736	1,92
	84,4	1098	0,729	1,93
	126	1127	0,714	2,10
	192	1164	0,696	2,28

(12) AlF_3 : 40 % - AlF_6Na_3 : 60 %	3,4	865	0,880	0,53
	9,7	927	0,833	0,99
	31,9	1005	0,782	1,50
	110,6	1109	0,723	2,04
(13) AlF_4Na AlF_3 :44,5 % - AlF_6Na_3 : 55,5 %	2,9	848	0,891	0,46
	4,1	870	0,875	0,61
	8,5	907	0,847	0,93
	9,5	908	0,845	0,97
	10,1	915	0,842	1,00
	10,3	917	0,840	1,01
	30,2	992	0,790	1,48
	32,1	998	0,786	1,51
	50,0	1025	0,770	1,70
	73,5	1058	0,751	1,87
	100,9	1086	0,736	2,00
	107	1081	0,738	2,03
	113	1093	0,732	2,05
	116	1082	0,738	2,06
	178	1136	0,710	2,25

de AlF_6Na_3 et poids % de AlF_3 , ou NaF , on peut se servir du tableau II.

poids %	fraction molaire
$p_{\text{AlF}_6\text{Na}_3} = \frac{500 (1 - x_{\text{AlF}_3})}{3 (1 + x_{\text{AlF}_3})}$ $q_{\text{AlF}_3} = \frac{800 \cdot x_{\text{AlF}_3} - 200}{3 (1 + x_{\text{AlF}_3})}$	$x_{\text{AlF}_3} = \frac{500 - 3 p_{\text{AlF}_6\text{Na}_3}}{500 + 3 p_{\text{AlF}_6\text{Na}_3}}$ $x_{\text{NaF}} = \frac{6 p_{\text{AlF}_6\text{Na}_3}}{500 + 3 p_{\text{AlF}_6\text{Na}_3}}$
$p_{\text{AlF}_6\text{Na}_3} = \frac{500 \cdot x_{\text{AlF}_3}}{1 + x_{\text{AlF}_3}}$ $q_{\text{NaF}} = \frac{100 - 400 \cdot x_{\text{AlF}_3}}{1 + x_{\text{AlF}_3}}$	$x_{\text{AlF}_3} = \frac{p_{\text{AlF}_6\text{Na}_3}}{500 - p_{\text{AlF}_6\text{Na}_3}}$ $x_{\text{NaF}} = \frac{500 - 2 p_{\text{AlF}_6\text{Na}_3}}{500 - p_{\text{AlF}_6\text{Na}_3}}$

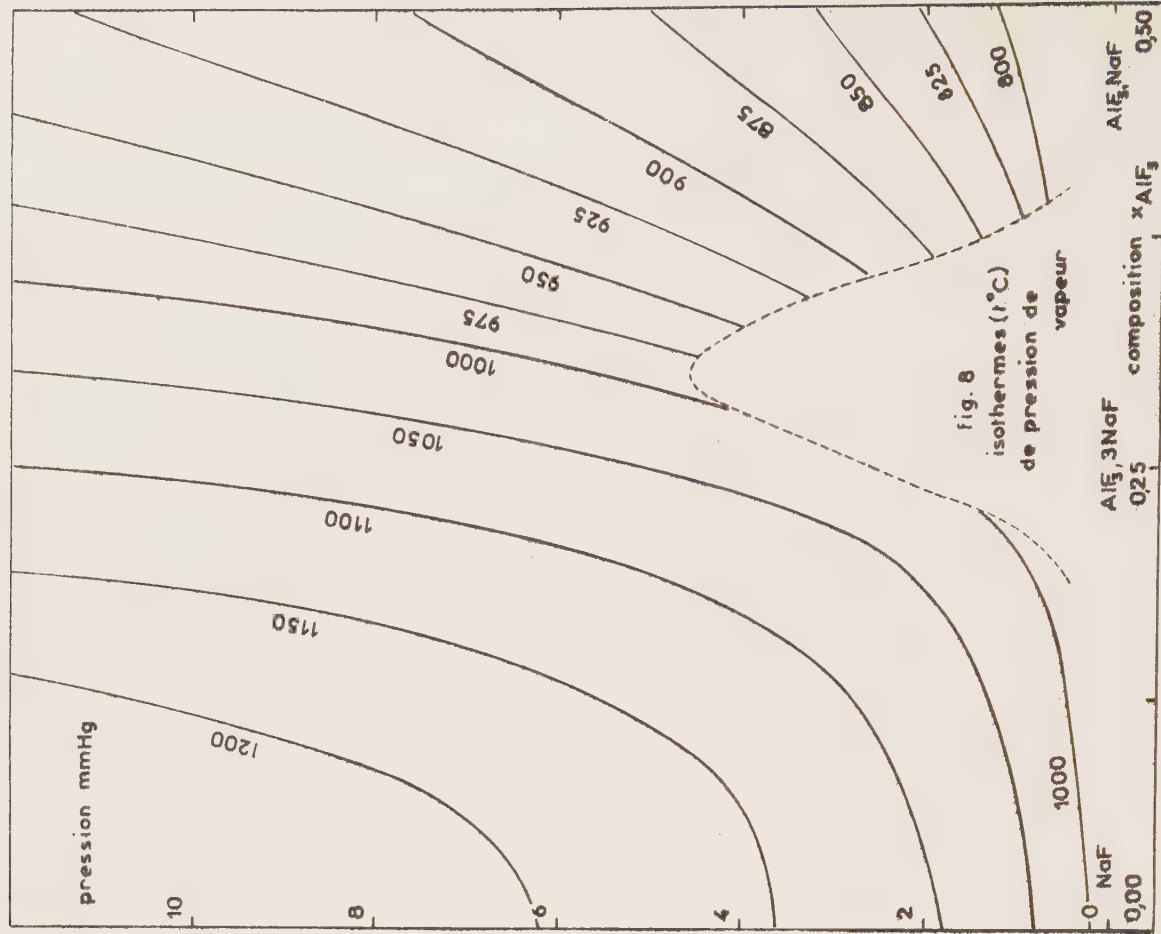
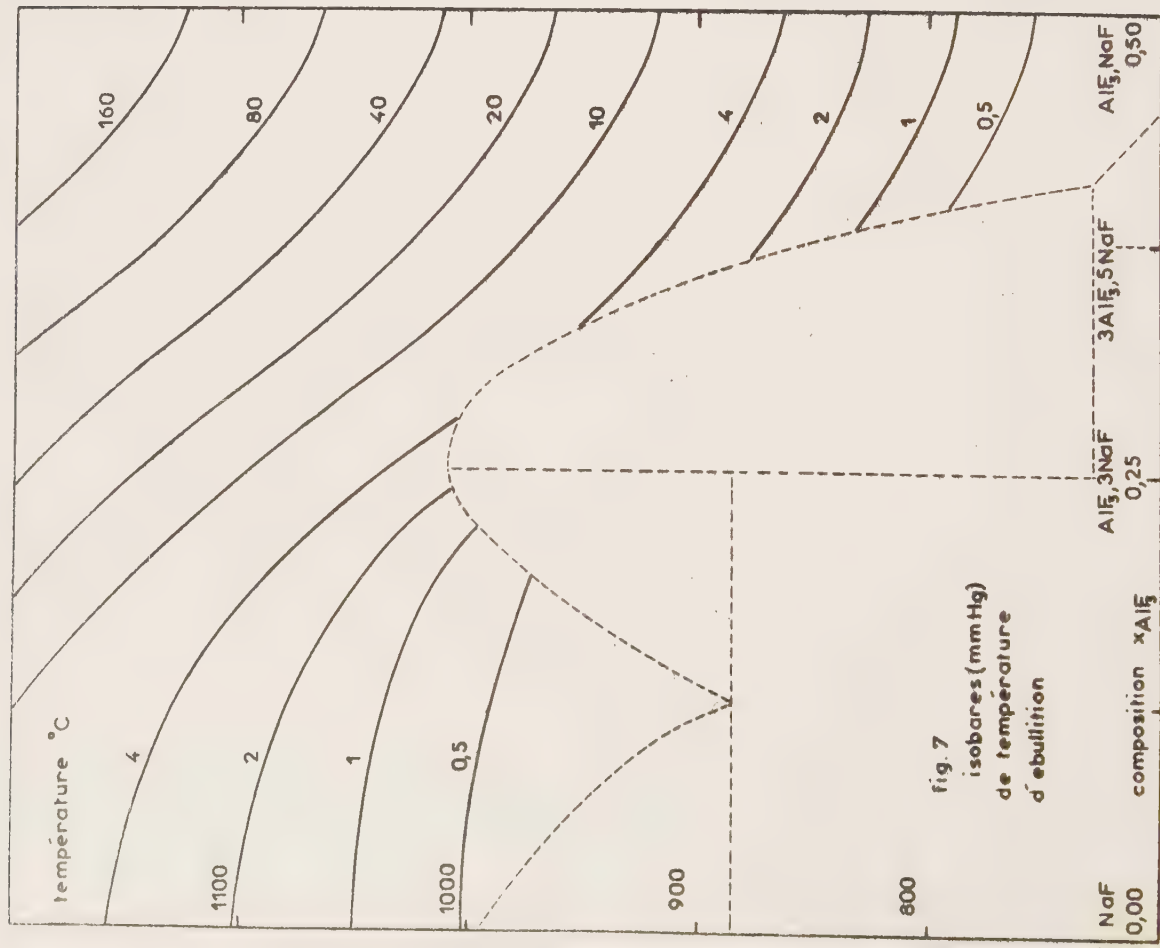
TABLEAU II

Sur les figures 4, 4bis et 5, les courbes ont été extrapolées jusqu'à la température de liquidus pour chaque composition. Il ne semble pas en effet qu'il y ait une raison de craindre que l'équation (2) ne soit pas valable pour des valeurs de pression inférieures à quelques mm Hg, bien que les mesures par la méthode d'ébullition ne soient plus praticables dans ce domaine de faibles pressions.

A partir des résultats précédents, on peut tracer un réseau d'isobares (fig. 7) et un réseau d'isothermes (fig. 8), interrompus par les courbes représentatives du liquidus (courbes en pointillé), les mesures n'ayant porté que sur des mélanges complètement liquides.

IV - DISCUSSION DES RESULTATS

L'examen des courbes de pression totale (fig. 5 et



6) conduit aux observations suivantes :

1 - au delà de la composition AlF_3 : 20 % - AlF_6Na_3 : 80 % et jusqu'à la composition AlF_3 , NaF, la chaleur molaire de vaporisation, représentée par le facteur A (équation (2)), auquel elle est proportionnelle (fig. 6), est pratiquement constante. C'est un argument en faveur de l'hypothèse selon laquelle ce serait l'espèce chimique AlF_4Na , pratiquement pure, qui s'évaporerait des mélanges AlF_6Na_3 - AlF_3 . La conclusion de GINSBERG et BOHM (62) (voir partie bibliographique) se trouverait ainsi confirmée.

2 - Cette même courbe de chaleur molaire de vaporisation (fig. 6) présente un maximum pour une composition voisine de NaF : 20 % - AlF_6Na_3 : 80 %. Cela fait supposer qu'au voisinage de cette composition la vapeur serait essentiellement constituée de molécules très lourdes, par exemple $\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5$, composé déjà connu sous le nom de chiolithe.

3 - Sur le plan quantitatif, les résultats précédents diffèrent de ceux de VETJUKOV (27) et de VAJNA (32).

a) Mesures de VETJUKOV

VETJUKOV interpole le diagramme liquide-vapeur du système NaF - AlF_3 à partir de 27 valeurs expérimentales, et, parmi ces valeurs, 16 seulement concernent le domaine de composition auquel nous nous sommes limités ; elles sont réparties sur quatre courbes, qui correspondent aux quatre compositions suivantes :

- 1) NaF pur
- 2) AlF_3 , 3 NaF
- 3) $x_{\text{AlF}_3} = 0,400$, $x_{\text{NaF}} = 0,600$
- 4) AlF_3 , NaF

Pour NaF pur, bien que le domaine de température étudié ne coïncide pas avec le nôtre (il se situe au-dessus de 1200 °C), il apparaît qu'en coordonnées $\log p - \frac{1}{T}$ les points expérimentaux de VETJUKOV se situent sur une droite de même pente que la nôtre, mais décalée de 30 °C (fig. 9). Pour la composition AlF_3 , 3 NaF, les écarts entre les valeurs de VETJUKOV et les nôtres sont dans les limites des erreurs expérimentales, mais ils deviennent à

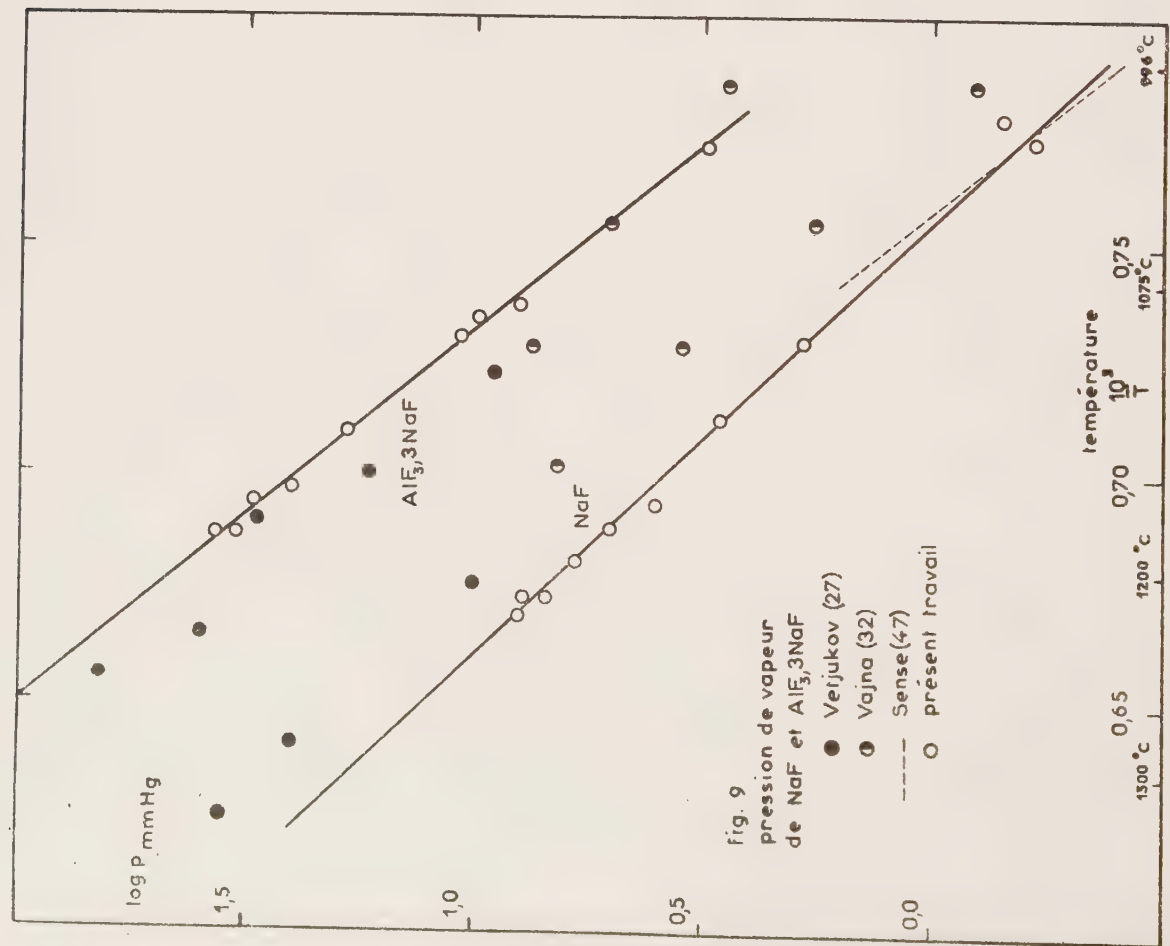


fig. 9
pression de vapeur
de NaF et $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$

- Vetjukov (27)
- Vajna (32)
- Sense (47)
- présent travail

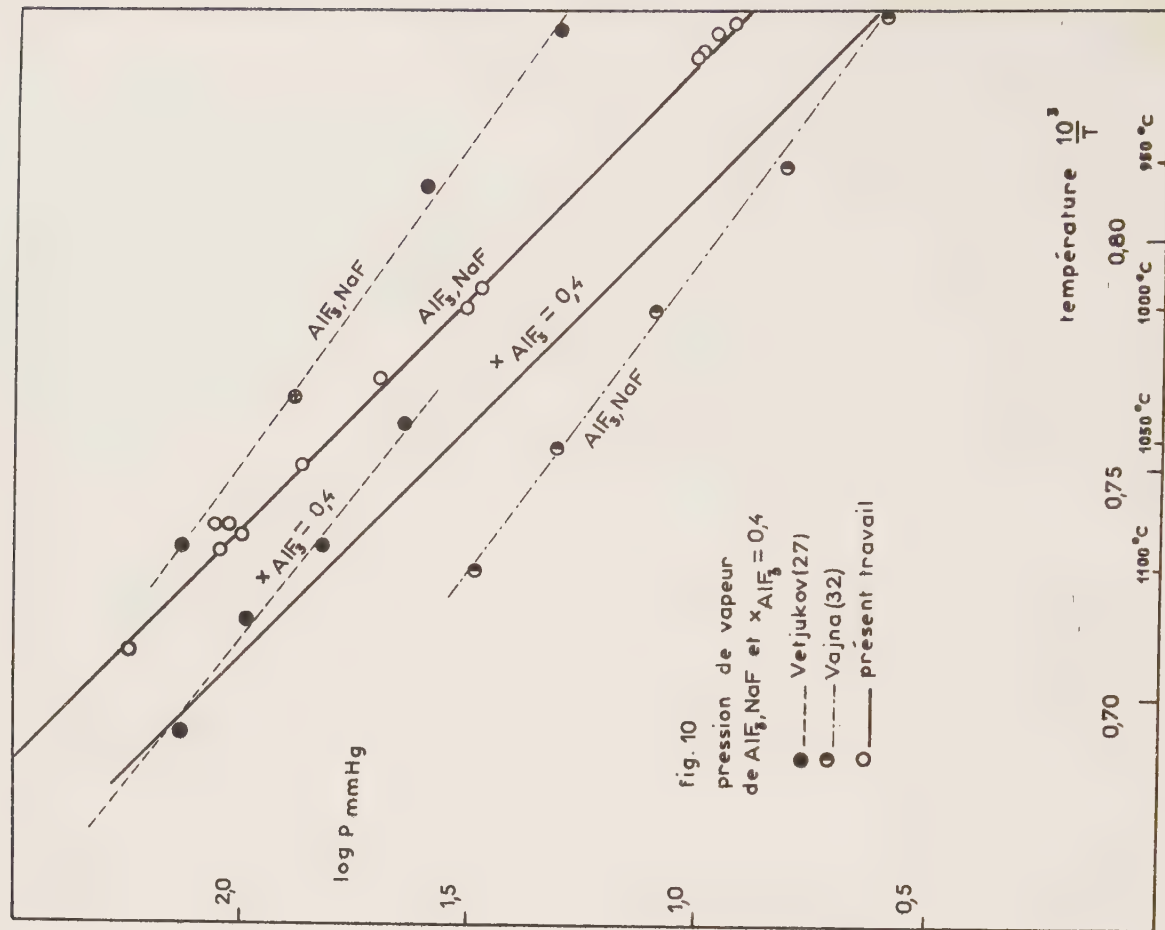
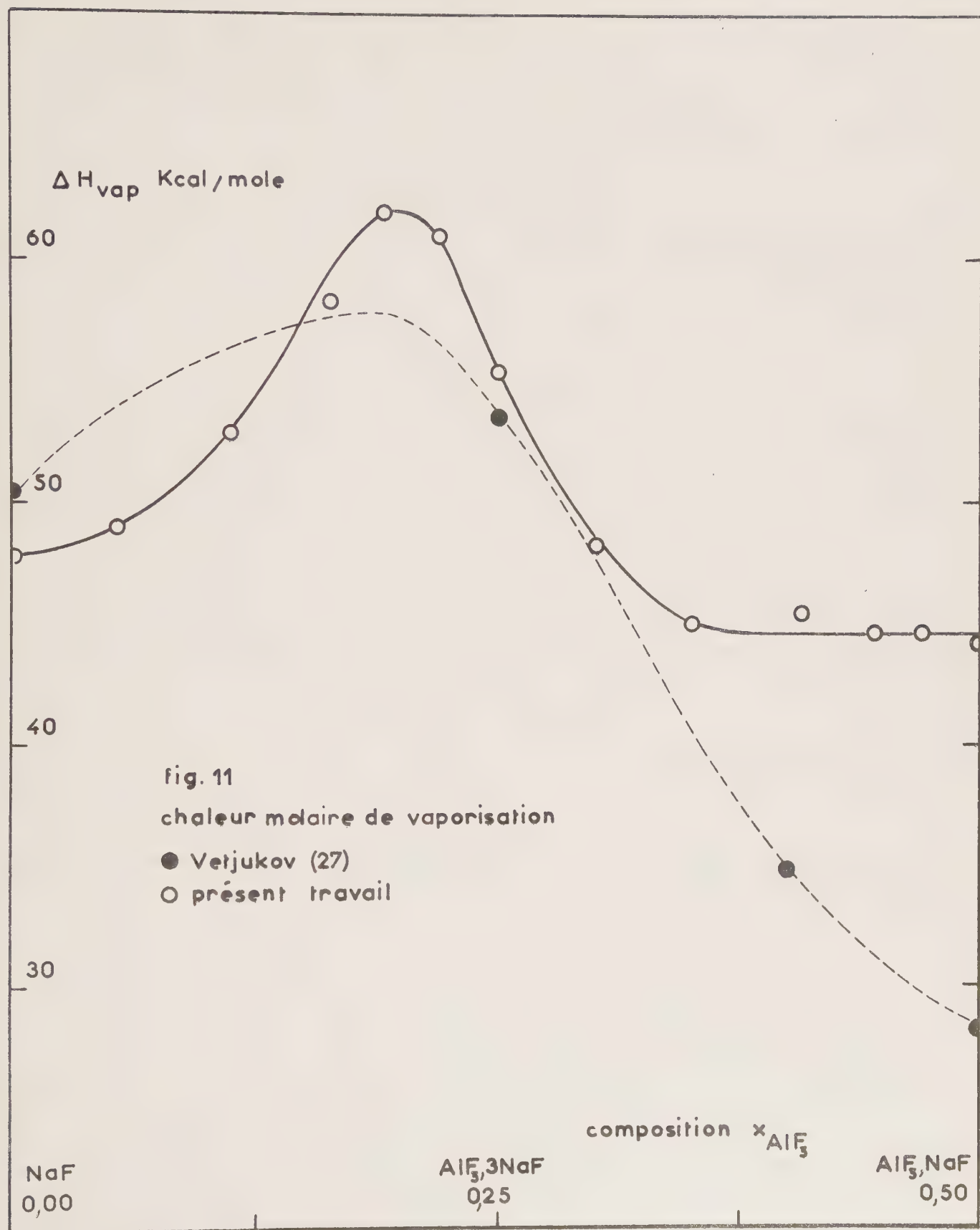


fig. 10
pression de vapeur
de AlF_3 , NaF et $x_{\text{AlF}_3} = 0.4$

- Vetjukov (27)
- Vajna (32)
- présent travail



nouveaux importants pour les compositions (3) et (4) (fig. 10). La cause de ces écarts est difficile à discerner, car VETJUKOV ne donne aucune indication sur la façon dont il a préparé AlF_3 et sa pureté.

Ces écarts se répercutent sur la courbe de chaleur molaire de vaporisation en fonction de la composition (fig. 11). Il est cependant significatif que VETJUKOV ait obtenu le maximum pour la même composition (AlF_6Na_3 : 80 % - NaF : 20 %) que nous.

b) Mesures de VAJNA

Les mesures de VAJNA portent sur un plus grand nombre de compositions que celles de VETJUKOV, mais les résultats obtenus sont encore quantitativement différents des nôtres. Les courbes obtenues par VAJNA pour NaF pur, AlF_3 , 3 NaF et AlF_3 , NaF sont reportées sur les figures 9 et 10.

4 - Pour NaF pur, nos résultats sont en bon accord avec ceux de SENSE (47). Cet auteur utilisait la méthode de transport, admettant la valeur $M = 42$ pour la masse molaire de la vapeur. Ses résultats sont traduits par l'équation

$$\log p_{\text{mm Hg}} = - \frac{12428}{T} + 9,4188$$

valable entre 996 et 1075 °C.

La droite représentative en coordonnées $\log p - \frac{1}{T}$ est tracée sur la figure 9. Elle est pratiquement confondue avec celle que nous obtenons, sur l'intervalle de température 996 - 1075 °C.

TROISIEME PARTIE
=====

ETUDE DE LA COMPOSITION DES VAPEURS

CHAPITRE V

I - INTRODUCTION

Au cours des expériences décrites dans la première partie, et consacrées à la détermination des pressions totales, nous avons pu observer que les vapeurs provenant de l'ébullition du mélange étudié se condensaient sur la paroi intérieure de la cheminée qui prolonge le creuset (fig. 1) ; les condensats solidifiés peuvent être recueillis après refroidissement, et en principe leur analyse permet de donner la composition chimique globale de la vapeur. Les premières tentatives d'étude de la composition des vapeurs ont été faites dans ces conditions, mais donnaient des résultats très dispersés. Une étude préalable très précise du phénomène apparaissait donc comme nécessaire.

Cette étude va d'abord être commentée, puis nous indiquerons les modifications qui ont été apportées à la cheminée en vue d'une récupération satisfaisante des condensats. Nous donnerons ensuite le principe de la méthode d'analyse. Enfin les résultats obtenus seront rapportés et discutés.

II - ETUDE DE LA FORMATION DES CONDENSATS

Il apparaît que lorsque le condensat se forme à l'état liquide sur la paroi de la cheminée, il peut évoluer, et finalement le produit recueilli en fin d'expérience peut avoir une composition chimique très différente de celle de la vapeur dont il provient. Il n'y a que lorsque la cristallisation complète s'effectue au fur et à mesure de la condensation qu'il n'y a aucune évolution du condensat. Ce cas idéal ne se présente en fait qu'exceptionnellement. La plupart du temps le condensat est liquide et il peut s'écouler le long des parois vers le creuset, et même parvenir dans une zone suffisamment chaude pour qu'il puisse distiller en partie avant de retomber dans le liquide en ébullition, puisqu'il est plus riche que le liquide de départ en composants volatils. Ainsi le condensat ne reflue pas en totalité dans le liquide en ébullition et devient plus riche en composants volatils que la vapeur.

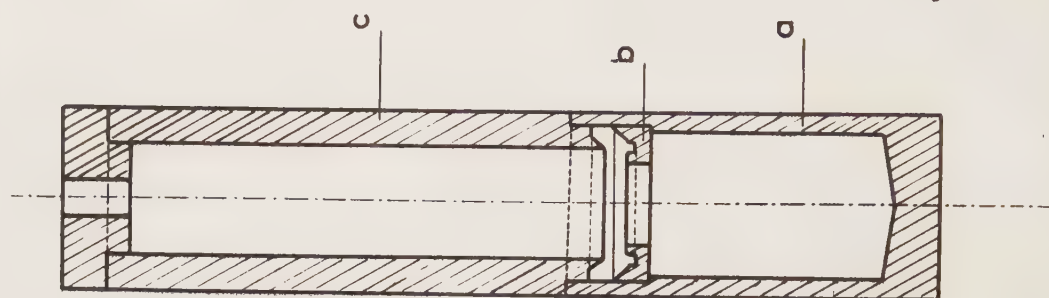
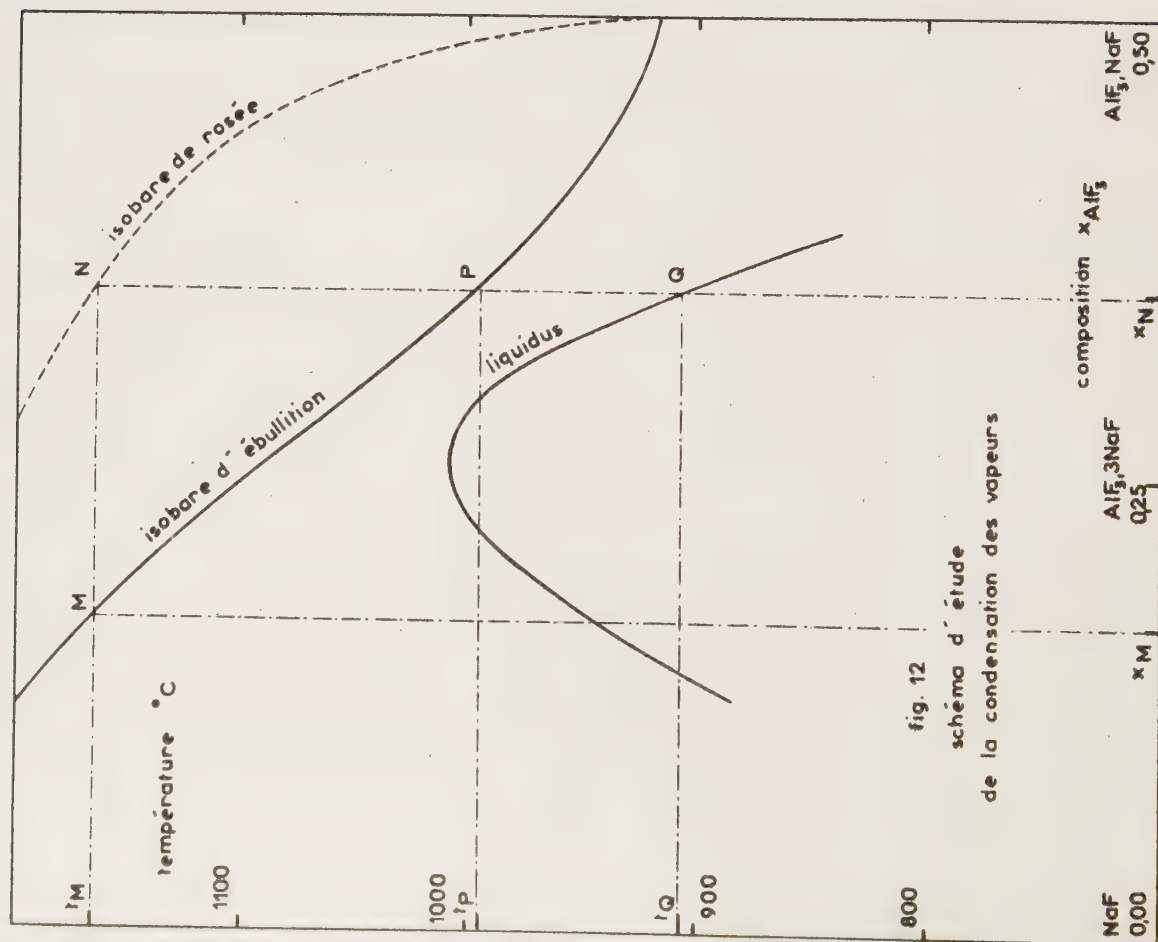


fig. 13

schéma du dispositif
de condensation des vapeurs

Le condensat peut aussi cristalliser, mais partiellement seulement, ce qui modifie encore sa composition, comme le montre l'exemple de la figure 12. Elle représente le liquidus du système $\text{AlF}_3 - \text{NaF}$ qui nous intéresse, au voisinage du point indifférent $\text{AlF}_3, 3 \text{ NaF}$, la courbe isobare d'ébullition pour 10 mm Hg, et la courbe de rosée correspondante. Partant du point de composition globale x_M , l'ébullition se produit à la température t_M , et les vapeurs commençantes ont la composition x_N . Elles se condensent à la température t_p . Le liquide obtenu commence à se solidifier à la température t_Q et c'est $\text{AlF}_3, 3 \text{ NaF}$ pur qui se dépose alors. Si l'on ne prend pas soin d'empêcher le liquide d'écouler, on recueille un produit solide trop riche en $\text{AlF}_3, 3 \text{ NaF}$. Nous avons observé que l'erreur est d'autant plus grande que la température de condensation (t_p) se trouve plus proche de la température du liquidus (t_Q) (donc d'autant plus importante qu'on travaille sous faible pression).

III - APPAREILLAGE

On remarque d' une manière générale que pour une hauteur de creuset et de cheminée, une épaisseur de graphite et une masse de bain données, le gradient de température le long de la cheminée est entièrement déterminé, l'équilibre une fois réalisé, par la température du bain, et par conséquent, en ce qui nous concerne, par sa température d'ébullition, puisque c'est au point d'ébullition que nous nous plaçons. La vapeur trouvera sa température de condensation à un endroit plus ou moins éloigné du creuset, selon la composition étudiée et la pression choisie, puisque ce sont cette composition et cette pression qui déterminent à la fois la température d'ébullition du mélange et la température de condensation des vapeurs.

Il ne nous a pas semblé possible de concevoir un dispositif de condensation tel que dans tous les cas le condensat cristallise complètement sur place. Il fallait donc chercher à retenir le liquide en éliminant toute possibilité de redistillation. Cela a été obtenu en apportant à la construction de l'appareillage les modifications suivantes (fig. 13) :

1 - une petite collerette creusée d'une rigole a été placée sous la cheminée. Sa capacité est telle qu'elle peut recueillir la quantité de condensat liquide juste nécessaire pour l'analyse, le surplus s'écoulant directement dans le bain.

2 - l'épaisseur de la paroi de la cheminée de graphite a été augmentée, et puisque sa capacité calorifique est ainsi plus grande, sa température est nettement inférieure à celle du creuset, ce qui empêche la redistillation du condensat.

Lorsque la température d'ébullition est suffisamment élevée, ou lorsque la composition est riche en AlF_3 , une solidification partielle du condensat ne s'effectue pas. On peut alors prolonger la distillation assez longtemps, la rigole de la collerette débordant sans inconvénient. Aux températures plus basses par contre, il faut limiter la durée de l'ébullition pour ne former dans la collerette que la quantité de condensat juste suffisante pour l'analyse.

Toutes ces opérations sont facilitées par le fait que le diagramme de pressions totales est déjà connu.

Remarque : La quantité de liquide vaporisée étant toujours très faible, la variation de composition du mélange étudié, qui s'enrichit en NaF, composant le moins volatil, est toujours négligeable.

IV - METHODE D'ANALYSE

Le condensat peut être considéré, sur le plan analytique, comme un mélange de AlF_6Na_3 et, soit de AlF_3 , soit de NaF. La méthode analytique utilisée est celle de BREIT (71). Son principe est basé d'une part sur le fait que la réaction :



s'effectue complètement et rapidement par frittage d'un mélange de AlF_3 et NaF au voisinage de 800 °C, d'autre part sur le fait que AlF_6Na_3 est insoluble dans une solution suffisamment concentrée de fluorure de sodium, lui-même soluble.

Le condensat est broyé et tamisé, puis fritté après addition d'une quantité de NaF telle que le produit final, après réaction, contienne toujours par rapport à la composition AlF_3 , 3 NaF un excès de NaF suffisant pour éviter, lors de la reprise à l'eau, la dissolution de AlF_6Na_3 . Le frittage a par surcroît l'avantage d'éliminer la petite quantité de graphite qu'on ne peut éviter d'introduire lorsqu'on détache le condensat de la cheminée de gra-

phite, et il donne le moyen d'en tenir compte. La masse frittée est lavée pour dissoudre l'excès de NaF, et la masse solide restante (AlF_6Na_3 pur) est séchée et pesée. La différence entre son poids et celui du condensat de départ donne la masse de NaF absorbée. On peut ainsi calculer la composition initiale du condensat. Pour confirmation, l'excès de NaF dissous dans le filtrat est aussi dosé par une solution de $(\text{NO}_3)_4$ Th. Aucun désaccord n'a jamais été constaté. La précision obtenue sur la proportion de AlF_6Na_3 dans le condensat est 0,5 %.

Dans les quelques cas où le condensat présente un excès de NaF au lieu de AlF_3 par rapport à la composition $\text{AlF}_3,3 \text{ NaF}$, le produit fritté et lavé a un poids inférieur à celui du condensat initial. Cette perte de poids donne directement l'excès de NaF.

V - RESULTATS

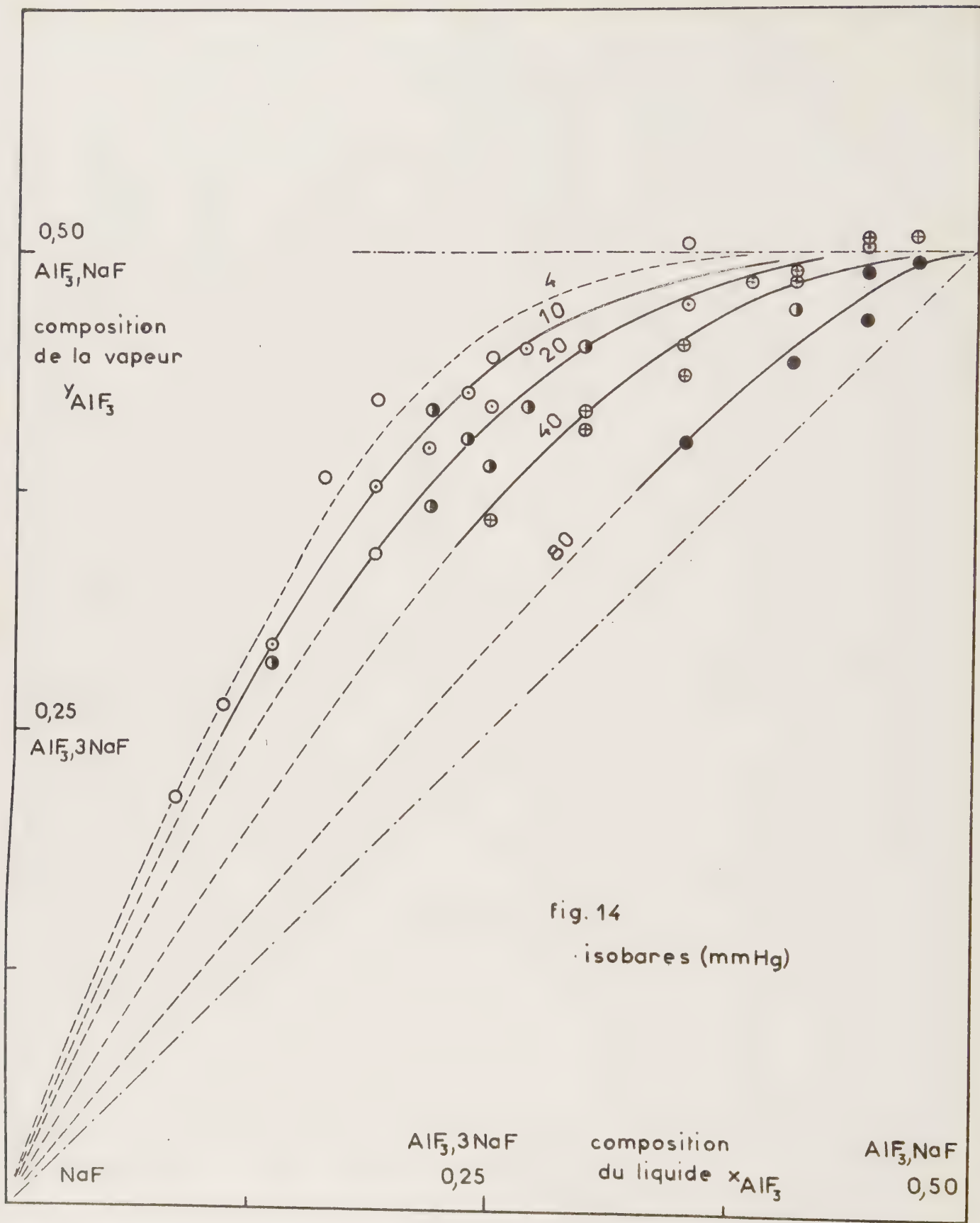
Les compositions des mélanges étudiés (qui sont réalisés à partir de AlF_6Na_3 et de AlF_3 ou de NaF) et celles des condensats étant recalculées en fraction molaire de AlF_3 et fraction molaire de NaF, on obtient le tableau III et la représentation graphique de la figure 14. Le domaine de composition étudié s'arrête à AlF_3, NaF . En abscisse est portée la fraction molaire de AlF_3 dans la phase liquide, en ordonnée la fraction molaire de AlF_3 dans la phase vapeur. Les ébullitions ont été réalisées sous cinq valeurs différentes de pression : 4, 10, 20, 40, 80 mm Hg. La figure 14 fait apparaître l'évolution de la composition de la phase vapeur lorsque la pression augmente : elle se rapproche de celle de la phase liquide, et les condensats sont d'autant plus riches en AlF_3 que la pression est plus faible.

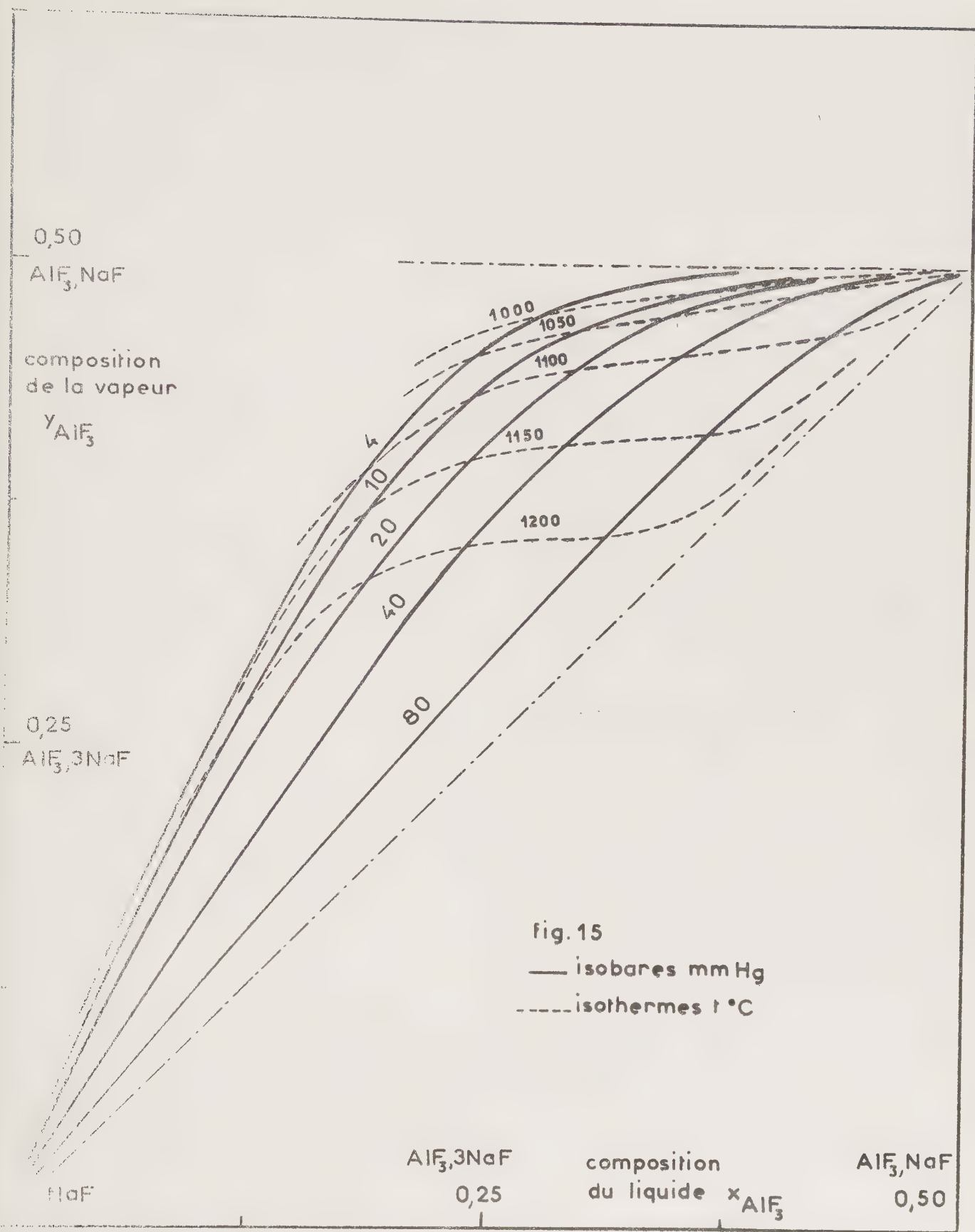
Toutes les courbes convergent au point représentatif du corps pur AlF_4Na . De même à l'autre extrémité du diagramme, toutes les courbes doivent concourir au point représentatif de NaF pur. Cette remarque permet une extrapolation approximative (portions pointillées des courbes) dans le domaine de composition riche en NaF, où les mesures ne sont pratiquement pas possibles du fait que la pression de vapeur est très faible. Les portions moyennes des isobares 10, 20, 40, 80 mm Hg sont par contre précises, et on remarque qu'en portant dans le sens horizontal comme dans le sens vertical x_{AlF_3} en fonction de $\sqrt{P}$ on

TABLEAU III

composition du liquide			composition du condensat			fraction molaire	
% AlF ₃	% NaF	% AlF ₆ Na ₃	% AlF ₃	% NaF	% AlF ₆ Na ₃	^x AlF ₃ liquide	^y AlF ₃ vapeur
Isobare 4 mm:							
-	60	40	-	4,6	95,4	0,087	0,212
-	50	50	2,1	-	97,9	0,111	0,260
-	40	60	7,3	-	92,7	0,136	0,285
-	30	70	16,7	-	83,3	0,163	0,333
-	20	80	32,6	-	67,4	0,190	0,424
-	20	80	18,3	-	81,7	0,190	0,342
-	10	90	32,9	-	67,1	0,219	0,426
-	-	100	35,8	-	64,2	0,250	0,444
10	-	90	31,1	-	68,9	0,299	0,415
20	-	80	45,2	-	54,8	0,351	0,505
30	-	70	42,3	-	57,7	0,408	0,485
Isobare 10 mm:							
-	40	60	9,8	-	90,2	0,136	0,296
-	30	70	25,7	-	74,3	0,163	0,383
-	20	80	24,3	-	75,7	0,190	0,376
-	10	90	28,0	-	72,0	0,219	0,397
-	4	96	33,4	-	66,6	0,238	0,428
-	-	100	31,8	-	68,2	0,250	0,420
4	-	96	36,8	-	63,2	0,269	0,450
10	-	90	26,6	-	73,4	0,299	0,389
20	-	80	40,3	-	59,7	0,351	0,473
30	-	70	42,4	-	57,6	0,408	0,486
36	-	64	45,2	-	54,8	0,445	0,505
Isobare 20 mm:							
-	10	90	31,6	-	68,4	0,219	0,418
-	10	90	22,8	-	77,2	0,219	0,367
-	4	96	28,6	-	71,4	0,238	0,401
-	-	100	26,5	-	73,5	0,250	0,388
4	-	96	31,5	-	68,5	0,269	0,418

10	-	90	37,6	-	62,4	0,299	0,456
16	-	84	24,8	-	75,2	0,330	0,389
20	-	80	36,9	-	63,1	0,351	0,451
24	-	76	37,8	-	62,2	0,374	0,457
30	-	70	39,6	-	60,4	0,408	0,469
36	-	64	39,1	-	60,9	0,445	0,464
Isobare 40 mm:							
-	-	100	21,3	-	78,7	0,250	0,359
10	-	90	21,4	-	68,6	0,299	0,417
20	-	80	34,4	-	65,6	0,351	0,435
26	-	74	42,2	-	57,8	0,385	0,485
30	-	70	42,8	-	57,2	0,408	0,480
30	-	70	42,8	-	57,2	0,408	0,490
36	-	64	45,5	-	54,5	0,445	0,507
40	-	60	45,5	-	54,5	0,471	0,507
Isobare 80 mm:							
20	-	80	29,1	-	70,9	0,351	0,402
30	-	70	35,7	-	64,3	0,408	0,443
36	-	64	42,8	-	57,2	0,445	0,489
40	-	60	43,7	-	56,3	0,471	0,495
Composition AlF_3 - NaF ($x_{\text{AlF}_3} = 0,5$)							
pression		composition du condensat		fraction molaire			
		% AlF_3	% AlF_6Na_3	y_{AlF_3}			
4		43,5	56,5	0,494			
4		44,6	55,4	0,501			
10		44,4	55,6	0,499			
20		44,6	55,4	0,501			
40		44,7	55,3	0,502			





obtient des courbes très plates qui permettent d'obtenir aussi par extrapolation les valeurs relatives aux basses pressions.

Au diagramme d'isobares est ajouté le diagramme d'isothermes calculé à partir du précédent et du diagramme de pressions totales (fig. 15).

VI - DISCUSSION DES RESULTATS

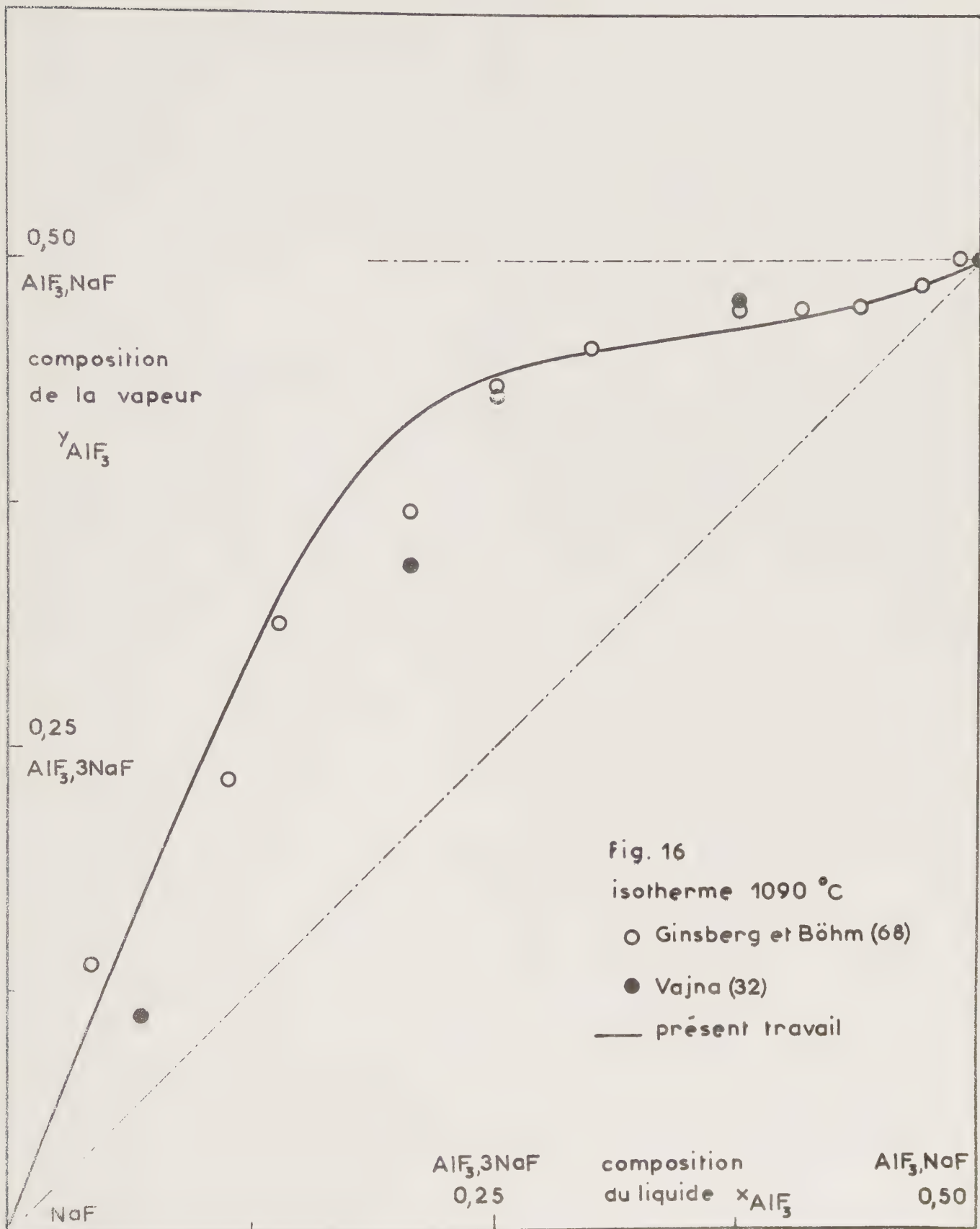
a) composition AlF_3 , NaF

Les résultats précédents montrent que pour la composition AlF_3 , NaF, le liquide et la vapeur ont la même composition dans un grand intervalle de température. Tous les auteurs sont d'accord sur ce fait.

GINSBURG et RESCH (69) analysant par diffraction aux rayons X le condensat obtenu par trempe des vapeurs, concluent que la composition AlF_3 , NaF correspond à l'espèce chimique AlF_4Na , mais qui ne serait stable qu'à température élevée et se décomposerait en $\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5$ et AlF_3 par refroidissement lent.

b) autres compositions

GINSBURG et BOHM (68) étudient l'évolution de la composition des condensats obtenus par trempe des vapeurs sur un tube de cuivre refroidi à l'eau, en fonction de la composition du liquide maintenu à l'air dans un creuset de platine à la température de 1090 °C. A partir du diagramme de la figure 14 on peut interpoler l'isotherme 1090 °C, et la comparer à celle de GINSBURG et BOHM (fig. 16). Il apparaît que les résultats concordent pour les compositions liquides riches en AlF_3 . Pour les mélanges liquides riches en NaF par contre, la divergence est systématique, les compositions de vapeur obtenues par GINSBURG et BOHM étant plus riches en NaF que les nôtres. Nous pensons pouvoir expliquer cette différence en nous basant sur des observations analogues que nous avons faites en appliquant la méthode de transport (voir partie suivante), par le fait que les molécules NaF, légères, diffusent dans l'air plus vite que les autres molécules composant la vapeur.



Les condensats analysés par VAJNA (32) étaient obtenus par la méthode de transport. Cet auteur conclut que la composition de la vapeur, pour une composition donnée du liquide, ne varie pas dans le domaine de température qu'il a étudié (950 - 1150 °C). Il ne donne par conséquent qu'une seule courbe pour ce domaine de température. Nous observons nous aussi que l'influence de la température est faible entre 950 et 1100 °C, bien qu'elle soit sensible. En ce qui concerne les mélanges riches en AlF_3 , les résultats de VAJNA sont très comparables aux nôtres (fig. 16).

En conclusion, on peut remarquer que deux espèces chimiques, à savoir NaF et AlF_4Na , figurent certainement parmi les composants de la vapeur. Mais l'analyse chimique globale des condensats ne suffit pas à elle seule pour qu'on puisse discerner si ces composants sont seuls ou si la vapeur contient d'autres espèces chimiques. Les résultats d'analyse des condensats doivent être complétés par la détermination des masses molaires des vapeurs (prochaine partie).

QUATRIEME PARTIE

APPLICATION DE LA METHODE DE TRANSPORT.

DETERMINATION DES MASSES MOLAIRES MOYENNES DES VAPEURS

Le principe de la méthode de transport est le suivant : on fait circuler au-dessus du liquide étudié, maintenu à température constante, un courant de gaz inerte (azote ou argon par exemple), sous un débit en principe arbitraire, mais mesuré et constant. Ce gaz, appelé gaz transporteur, entraîne de la vapeur. La quantité entraînée dépend de la pression de vapeur du mélange étudié et du débit du gaz transporteur.

Mais il est impossible d'éviter complètement le phénomène parasite de diffusion naturelle des vapeurs, et la théorie de la méthode doit en tenir compte. Il faut aussi s'assurer que le gaz transporteur est saturé par les vapeurs qu'il entraîne, sinon la pression partielle de la vapeur dans le mélange de gaz serait plus faible que la quantité que l'on veut mesurer.

CHAPITRE VI

THEORIE DE LA METHODE DE TRANSPORT

I - THEORIE DE BASE

Dans notre cas, les pressions de vapeur sont connues, et le but est la détermination des masses molaires des vapeurs. La théorie de base permet d'obtenir la relation $M = f(p)$. Pour l'établir, nous négligerons le phénomène de diffusion, et nous supposerons le gaz transporteur saturé par la vapeur, ce qui implique que l'interface entre le liquide et le gaz transporteur est suffisamment grande ou bien, sinon, que le débit du gaz transporteur est réduit à une valeur suffisamment faible.

Les grandeurs mesurées sont :

- 1) le débit du gaz transporteur (maintenu constant) et le temps pendant lequel est maintenu ce débit. On peut ainsi connaître le nombre n_0 de moles de gaz transporteur qui a circulé dans l'appareil.
- 2) la perte de poids Δm du liquide étudié. Le nombre n de moles de vapeur transportées par les n_0 moles de gaz transporteur est lié à Δm par la relation :

$$n = \frac{\Delta m}{M}$$

M étant la masse molaire de la vapeur.

- 3) la pression totale P (pression atmosphérique).

Considérons d'abord le cas où le liquide étudié est un corps pur. Le rapport $\frac{n}{n + n_0}$, soit la fraction molaire de la vapeur dans le mélange de vapeur et de gaz transporteur, est égal au quotient $\frac{p}{P}$ de la pression de vapeur du corps étudié à la pression totale. On en déduit la relation entre la pression de vapeur p , et la masse molaire M , soit :

$$\frac{\frac{\Delta m}{M}}{\frac{\Delta m}{M} + n_o} = \frac{p}{P}$$

d'où

$$M = \frac{\Delta m (P - p)}{n_o p}$$

On peut maintenant montrer que dans le cas où le liquide étudié est un mélange, la même formule est valable, M désignant alors la masse molaire moyenne des vapeurs.

Soit i, j, k, ... les espèces chimiques composant la vapeur. La masse molaire moyenne est définie par l'expression

$$M = \frac{n_i M_i + n_j M_j + n_k M_k + \dots}{n_i + n_j + n_k + \dots}$$

$n_i, n_j, n_k \dots$ étant les fractions molaires de i, j, k, ... dans le mélange de vapeur et $M_i, M_j, M_k, \dots$ les masses molaires des mêmes espèces chimiques à l'état pur.

p, pression de vapeur du mélange, est maintenant la somme $p = p_i + p_j + p_k + \dots$, des différentes pressions partielles des espèces chimiques composant le mélange.

pour l'espèce x on a :

$$\frac{p_x}{P} = \frac{n_x}{n_i + n_j + n_k + \dots + n_o}$$

d'où on déduit :

$$\frac{p_i}{P} + \frac{p_j}{P} + \frac{p_k}{P} + \dots = \frac{p}{P} = \frac{n_i + n_j + n_k + \dots}{n_i + n_j + n_k + \dots + n_o}$$

On peut encore écrire cette équation sous la forme :

$$\frac{p}{P} = \frac{(n_i + n_j + n_k + \dots) M}{(n_i + n_j + n_k + \dots) M + n_o M} = \frac{n_i M_i + n_j M_j + n_k M_k + \dots}{n_i M_i + n_j M_j + n_k M_k + \dots + n_o M}$$

Or la somme $n_i M_i + n_j M_j + n_k M_k + \dots$ représente la perte de poids Δm (mesurée) de la nacelle.

On a donc finalement :

$$\frac{p}{P} = \frac{\Delta m}{\Delta m + n_o M}$$

d'où :

$$M = \frac{\Delta m (P - p)}{p n_o} \quad (1)$$

Remarque :

Les raisonnements précédents supposent que le gaz transporteur d'une part, les vapeurs étudiées d'autre part, se comportent comme des gaz parfaits, ce qui est exact dans notre cas avec une bonne approximation, puisque la pression totale d'expérience n'excède jamais 1 atm. Ils supposent d'autre part que la loi de DALTON est applicable, ce qui n'est théoriquement vrai que dans un état d'équilibre, c'est à dire à débit de gaz transporteur tendant vers 0. C'est pourquoi les auteurs préconisent en général de faire les mesures de Δm à différents débits et d'extrapoler à débit nul. Mais il est certain que la loi de DALTON est valable avec une très bonne approximation, même pour des débits non nuls, s'ils ne sont pas trop grands.

II - PHENOMENES DE DIFFUSION ET DE SATURATION DU GAZ TRANSPORTEUR

En principe, la saturation du gaz se réalisant jusqu'à une valeur d_o de débit de gaz transporteur, on devrait, d'après le schéma théorique précédent, obtenir une courbe de perte de poids par unité de temps $\frac{\Delta m}{\Delta t}$ en fonction du débit de gaz transporteur (en litres par heure par exemple) linéaire et passant par l'origine.

Or l'équation (1), dans laquelle $n_o = \frac{d \Delta t}{V_o}$ (V_o volume molaire du gaz transporteur, Δt temps pendant lequel a circulé le gaz

transporteur), peut encore s'écrire :

$$M = \frac{\frac{\Delta m}{\Delta t}}{d} \cdot \frac{V_0 (P - p)}{p}$$

soit :

$$M = \Gamma \cdot V_0 \frac{(P - p)}{p} \quad (2)$$

en posant :

$$\Gamma = \frac{\frac{\Delta m}{\Delta t}}{d}$$

C'est donc tout compte fait la pente de la droite qui constitue le résultat des mesures et dont on déduit la valeur de M en utilisant l'équation (2).

1) Phénomène de diffusion

En pratique, l'expérience montre que si l'on obtient toujours une courbe débutant par un segment de droite à pente positive elle ne passe pas par l'origine. L'ordonnée à l'origine est positive. Cela est dû au fait qu'une certaine quantité de vapeur s'échappe de la chambre de saturation par un mécanisme différent, et indépendant du transport par le gaz transporteur. C'est le phénomène de diffusion. La perte de poids par diffusion est donnée par l'ordonnée à l'origine. Elle ne dépend que de la température et des dimensions des orifices de la chambre de saturation pour un mélange donné.

2) Saturation du gaz

La non saturation du gaz transporteur se caractérise, pour des valeurs de débit supérieures à d_0 (fig. 18), par le fait que la droite s'incurve. Des théories purement mathématiques de la diffusion et de la saturation ont été élaborées. On peut citer en particulier celle de LEPORE et VAN WAZER (72) et celle de MERTEN (73).

MERTEN (73) considère le dispositif suivant : la chambre de saturation contenant la nacelle est de forme quelconque. Le gaz trans-

porteur y entre par un petit orifice et en sort par un tube de section A, très faible et de longueur λ . L'auteur admet d'autre part que la saturation est réalisée dans la chambre, et il ne considère que les effets de transport et de diffusion par le tube de sortie. Il obtient finalement l'équation :

$$k = C_1 v \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{v \lambda}{D A}\right)}$$

où D est le coefficient de diffusion, k la masse de vapeur transportée par unité de temps, v le débit de gaz transporteur (volume par unité de temps), C_1 la concentration en poids de la vapeur dans le gaz transporteur.

En utilisant nos notations, l'équation de MERTEN s'écrit :

$$m = T d \Delta t \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{d \lambda}{D A}\right)}$$

soit :

$$m = V_0 n_0 \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{d \lambda}{D A}\right)}$$

La représentation graphique de cette équation est donnée par la figure 17. La portion utile est la droite notée $k = v C_1$, dont l'extrapolation passe par l'origine. La théorie de MERTEN revient à dire qu'au-delà d'un certain débit, la diffusion devient négligeable, ce qui n'est manifestement pas correct.

La théorie de LEPORE et VAN WAZER (72) tient compte plus en détail des phénomènes susceptibles d'entrer en jeu, notamment la saturation, le transport et la diffusion par le tube de sortie, et arrive à des résultats différents.

L'expression obtenue est :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{p}{P} W \left(1 - \ell^{-\frac{F}{W}}\right) + C \left(1 - \ell^{-\frac{F}{W}}\right)$$

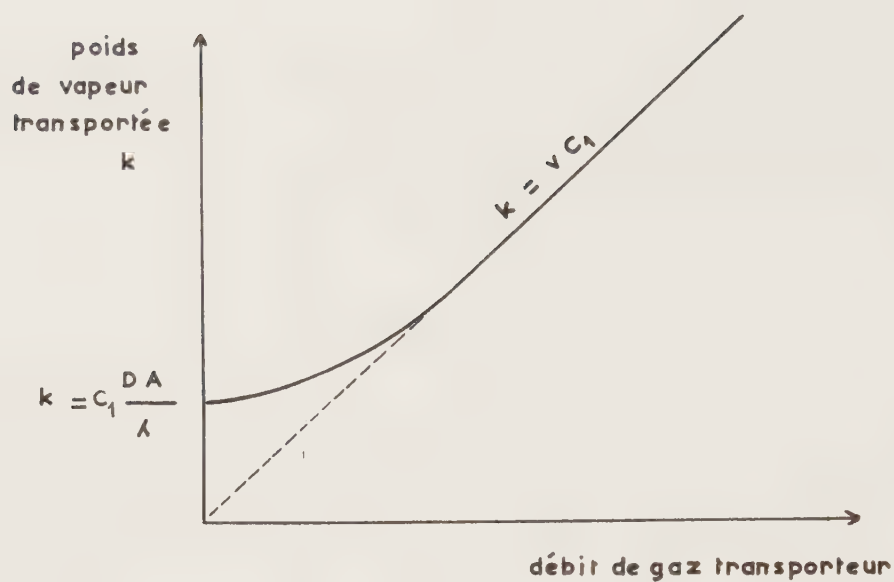


fig. 17 courbe théorique de Merten (73)



fig. 18 courbe théorique de Lepore et Van Wazer(72)

$\frac{dn}{dt}$ étant le nombre de moles de vapeur transportées par unité de temps, W le débit du gaz transporteur en moles par unité de temps, F une constante relative à la vitesse d'évaporation et proportionnelle à la pression de vapeur, C le terme de diffusion proportionnelle à la section du tube de sortie, l un facteur géométrique, p la pression de vapeur du mélange étudié, P la pression partielle du gaz transporteur.

La représentation graphique a la forme de la courbe de la figure 18.

En utilisant nos notations, l'équation de LEPORE et VAN WAZER s'écrit :

$$\frac{\frac{\Delta m}{M}}{\Delta t} = \frac{p}{P - p} \frac{d}{V_0} \left(1 - l^{-\frac{F}{W}} \right) + C \left(1 - l^{-\frac{F}{W}} \right)$$

soit :

$$T = \frac{M}{V_0} \frac{p}{P - p} \left(1 - l^{-\frac{F}{W}} \right) + C \frac{M}{d} \left(1 - l^{-\frac{F}{W}} \right)$$

Tandis que la théorie simplifiée donne :

$$T = \frac{Mp}{V_0 (P - p)}$$

Comme on le verra plus loin, c'est la forme de la courbe de LEPORE et VAN WAZER, et non celle de MERTEN, que nous retrouvons expérimentalement.

Malheureusement, il semble que dans la littérature aucune courbe expérimentale complète n'ait été publiée. Il semble que les auteurs aient plus ou moins admis l'une ou l'autre des deux théories précédentes (généralement celle de LEPORE et VAN WAZER), et se soient contentés de déterminer deux points de la courbe, dont l'un à débit nul pour obtenir le terme de diffusion : ENSE (44) (45) (46) (47), BLOOM (48), etc.).

CHAPITRE VII

I - APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

A - APPAREILLAGE

Le tube laboratoire étanche est constitué d'un tube d'acier réfractaire inoxydable de 1 mètre de long et de 40 mm de diamètre. Il est disposé dans l'axe d'un four à résistance de 45 cm de long constitué d'un cylindre de stéatite autour duquel est enroulée une bande de kanthal de 0,150 ohms, alimentée sous une tension réglable entre 10 et 20 volts (fig. 19).

Le tube réfractaire est gainé intérieurement par une chemise de graphite soigneusement ajustée de 3 mm d'épaisseur, pour éviter la corrosion par les vapeurs des bains étudiés.

La chambre de saturation est délimitée dans le cylindre de graphite par deux pistons de graphite, eux-aussi très soigneusement ajustés, glissant à frottement doux et percés chacun d'un trou de 2 mm de diamètre. L'épaisseur de chaque piston est de 20 mm.

Afin de les obtenir solidaires l'un de l'autre et distants de 75 mm, les deux pistons sont taillés dans le même rondin de graphite que l'on évide en laissant subsister une barre de raccord (fig. 20), sur laquelle reposera la nacelle et dans laquelle est aménagé le logement du protège couple. (la soudure chaude est disposée exactement au niveau du centre de la nacelle).

La condensation des vapeurs à la sortie de la chambre de saturation est assurée par une série de chicanes de graphite. La nacelle est elle-même en graphite. Quelques mesures ont été faites à l'aide d'une nacelle

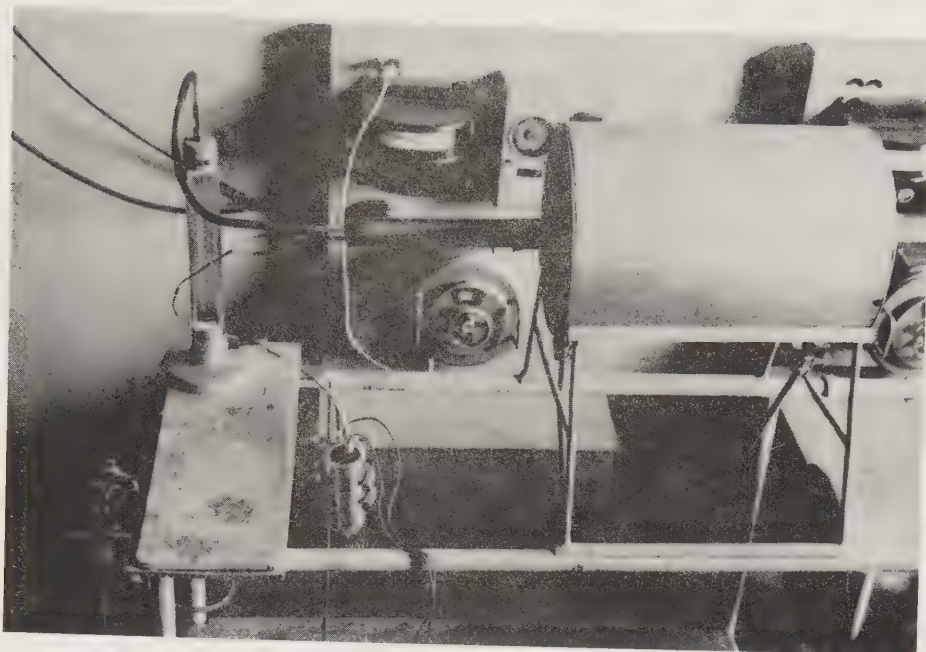


Figure 19 - Vue d'ensemble du four et du dispositif d'alimentation.



Figure 20 - Chambres de condensation et de saturation, nacelle.

de platine s'emboitant dans la nacelle de graphite. Mais il est apparu finalement que le platine, par ailleurs coûteux, est absolument inutile, d'une part parce que la nacelle de graphite ne subit aucune perte par combustion, d'autre part parce qu'il n'y a aucune imprégnation du graphite par le liquide, et en conséquence aucune erreur sur la mesure des pertes de poids du bain.

Le gaz transporteur est l'azote. Un manodétendeur à double détente permet d'obtenir un réglage fin des faibles débits. L'azote est desséché sur P_2O_5 , son débit est mesuré à l'aide d'un rotamètre. L'azote s'échappe du tube laboratoire sous la pression atmosphérique par un tube de faible diamètre (4 mm) afin d'éviter une diffusion d'air dans l'appareil.

B - CONTROLE ET REGULATION DE LA TEMPERATURE

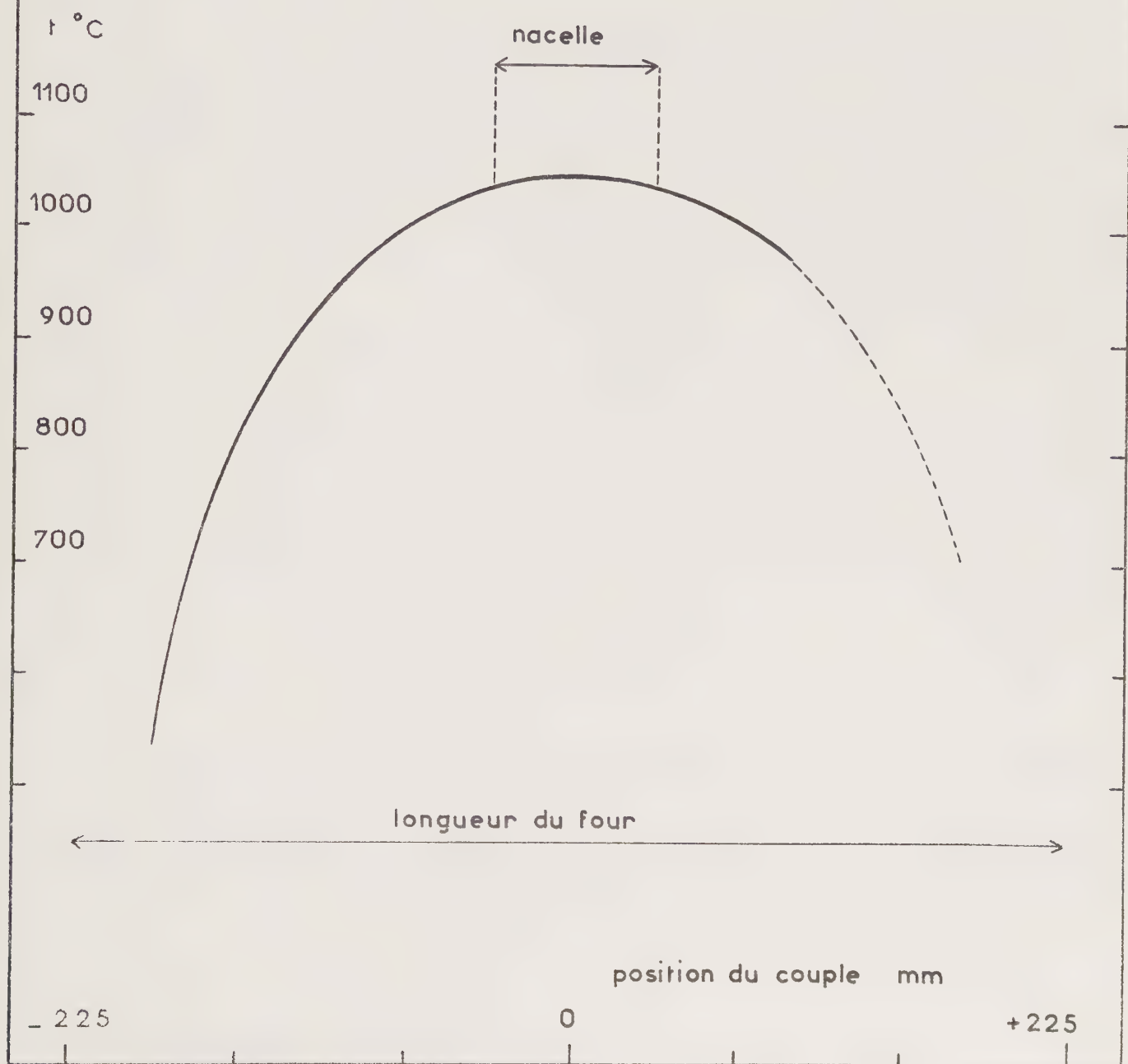
Afin de s'assurer que toute la longueur de la nacelle de graphite est bien située dans une zone à température constante, la courbe de température le long du tube d'acier réfractaire a été déterminée. On obtient la figure 21. On vérifie ainsi que la température est pratiquement constante sur une longueur de 8 cm au centre du four. Pendant les mesures, l'homogénéité de la température est encore améliorée par la présence de la nacelle de graphite conductrice. Toute la nacelle est finalement à température constante à un degré près, ce qu'on vérifie en déplaçant le couple dans son logement.

Le contrôle de la température pendant les mesures se fait à l'aide d'un couple en chromel-alumel, protégé par une gaine en acier, enfoncé dans le canal aménagé dans la nacelle. La régulation se fait par "tout ou rien" à l'aide d'un second couple placé à l'extérieur du tube réfractaire. Les oscillations de température sont réduites au minimum en ajustant la tension au secondaire du transformateur (tension comprise entre 10 et 20 volts), à la valeur juste égale ou seulement très légèrement supérieure à celle qui est suffisante pour obtenir le palier de température désiré. Elles ne dépassent jamais 3 °C.

C - RECOLTE DES CONDENSATS

Les condensats se forment dans la série de chicanes disposées sur une longueur de 15 cm après la nacelle. Le produit recueilli dans

fig. 21
température dans l'axe du four



ces chicanes est, soit cristallisé, soit sous forme de gouttes de liquide trempées, selon la composition du mélange étudié. Ce sont ces cristaux ou ces gouttes trempées qui sont analysés en vue de la détermination de la composition des condensats. Mais ayant remarqué que, quel que soit le cas, une partie des vapeurs traverse les chicanes sans se condenser, et ne se condense que plus loin sous forme de poussière, il n'est pas possible de déduire la masse de vapeur transportée du poids du condensat. Elle est obtenue par pesée de la nacelle avant et après l'expérience.

D - MESURE DE LA PRESSION ET DU DEBIT DU GAZ TRANSPORTEUR

Nous avons observé que la perte de charge du gaz transporteur pendant la traversée de l'appareil n'excède jamais 5 mm d'eau. En conséquence cette perte de charge a toujours été négligée, et le gaz transporteur a toujours été considéré comme étant sous la pression atmosphérique, dont la valeur au moment de chaque expérience est repérée à l'aide d'un baromètre à mercure (terme P de l'équation 2).

Le débit de l'azote est contrôlé et mesuré à l'aide d'un rotamètre étalonné préalablement pour ce gaz par comparaison avec un débitmètre à bulles. Les indications de l'appareil varient légèrement avec la pression et la température. Les variations de température ambiante ne dépassant pas quelques degrés, la deuxième correction est négligeable. Seule la première est nécessaire, par suite des variations de la pression atmosphérique. Or l'équation (2) peut s'écrire :

$$M = \frac{\Delta m}{\Delta t} \frac{1}{n_0} \frac{P - p}{p}$$

avec $\frac{1}{n_0} = \frac{V_0}{d}$, n_0 étant le nombre de moles de gaz transporteur traversant l'appareil pendant l'unité de temps. V_0 et d doivent donc être exprimés dans les mêmes conditions. Ayant jugé commode pour les calculs d'avoir toujours la même valeur de V_0 (22,4 litres), c'est sur les valeurs de d que les corrections ont été faites, en les ramenant aux conditions normales.

E - CONDUITE DES MESURES

Les mesures sont effectuées de la manière suivante.

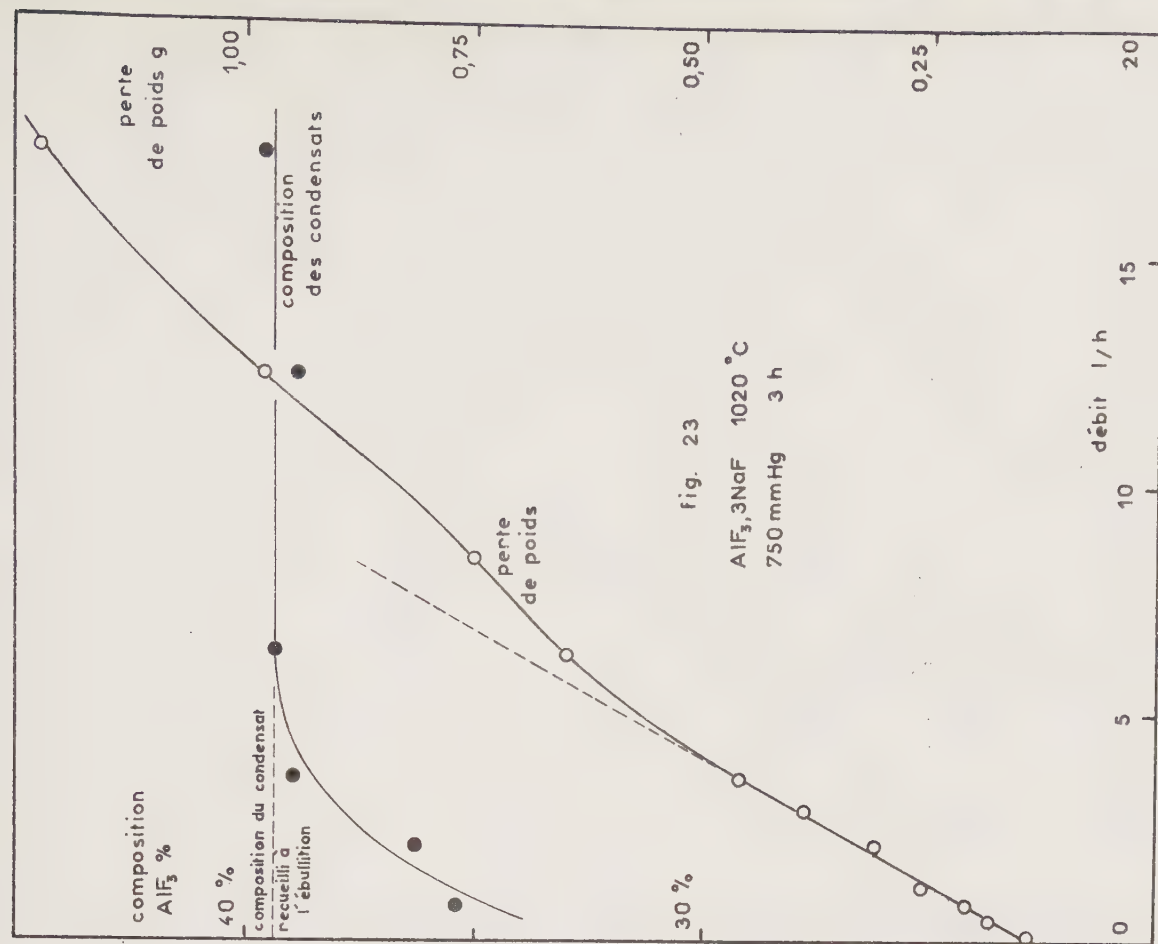
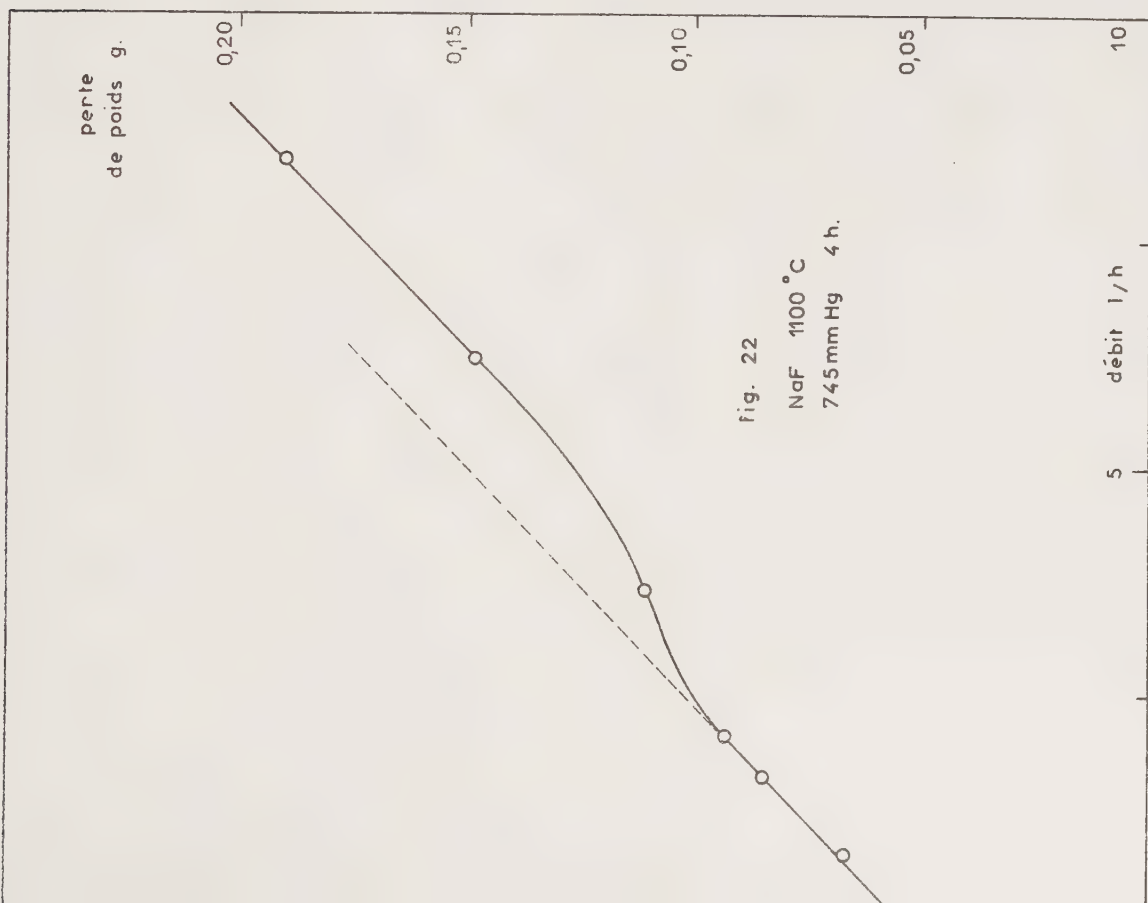
Le four est d'abord mis en température sous balayage d'azote, tous les accessoires (tube de graphite, chicanes) étant en place, à l'exclusion de la nacelle. Le palier de température une fois obtenu, on coupe la circulation d'azote et on installe la nacelle dans laquelle ont été placés 30 à 40 g du mélange à étudier. Cette opération provoque une légère perturbation de la température du four. On attend donc que l'équilibre soit à nouveau réalisé, mais en laissant la circulation d'azote coupée, pour éviter de commencer à entraîner les vapeurs. Nous avons pu constater d'une part que la perte de poids de la nacelle due à la combustion du graphite pendant la courte ouverture de l'appareil est tout à fait négligeable, d'autre part que pendant la réalisation de l'équilibre thermique et le refroidissement après expérience (qu'on est obligé d'attendre avant de sortir la nacelle), une diffusion s'effectue. Celle-ci n'est pas négligeable. En général elle représente 10 à 15 % de la perte de poids totale, et il est absolument indispensable d'en tenir compte dans les résultats. Il n'est pas nécessaire de la mesurer séparément, mais il faut par contre s'assurer que dans des conditions données (nature du bain, température) elle est reproductible. Cette reproductibilité a été vérifiée en recommençant plusieurs fois une même mesure dans des conditions identiques.

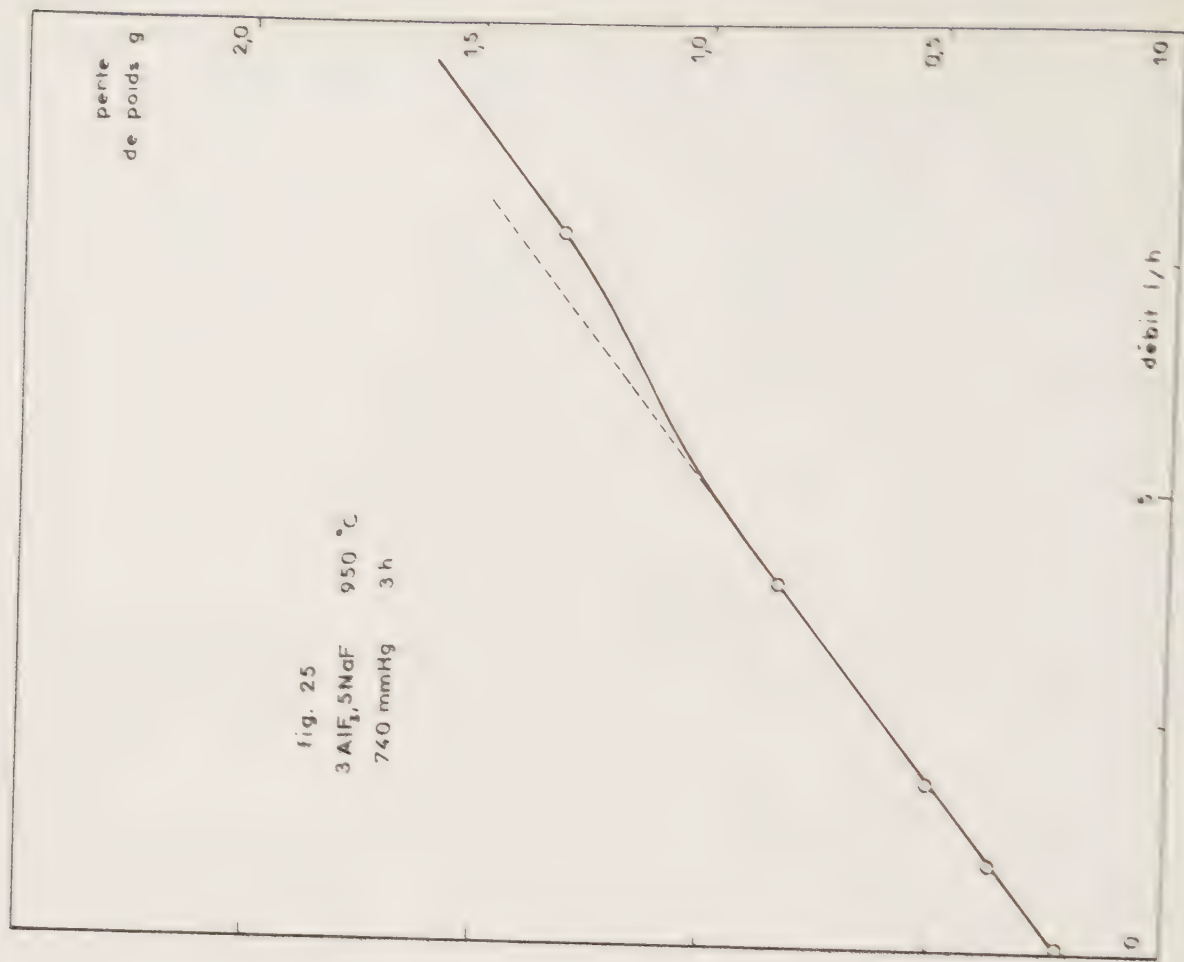
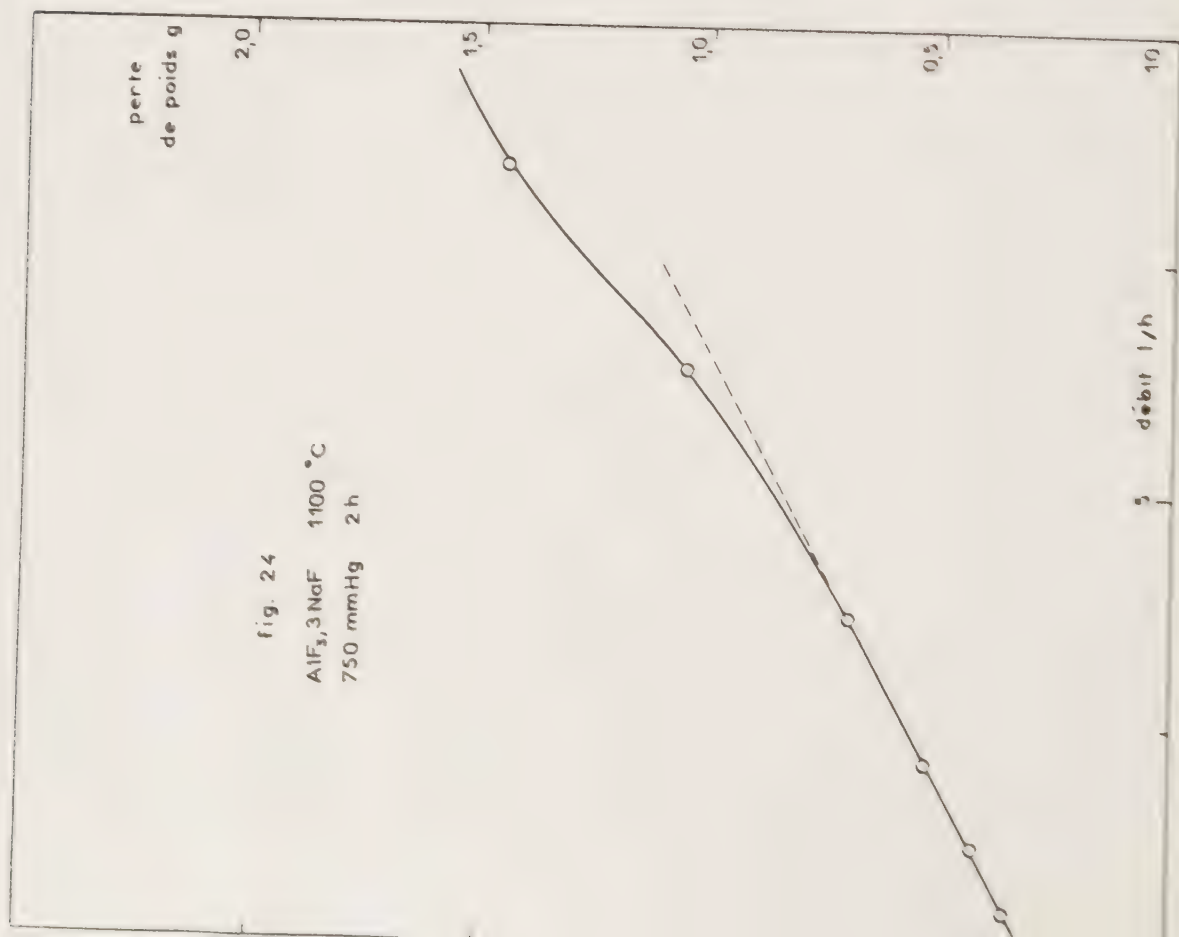
II - RESULTATS

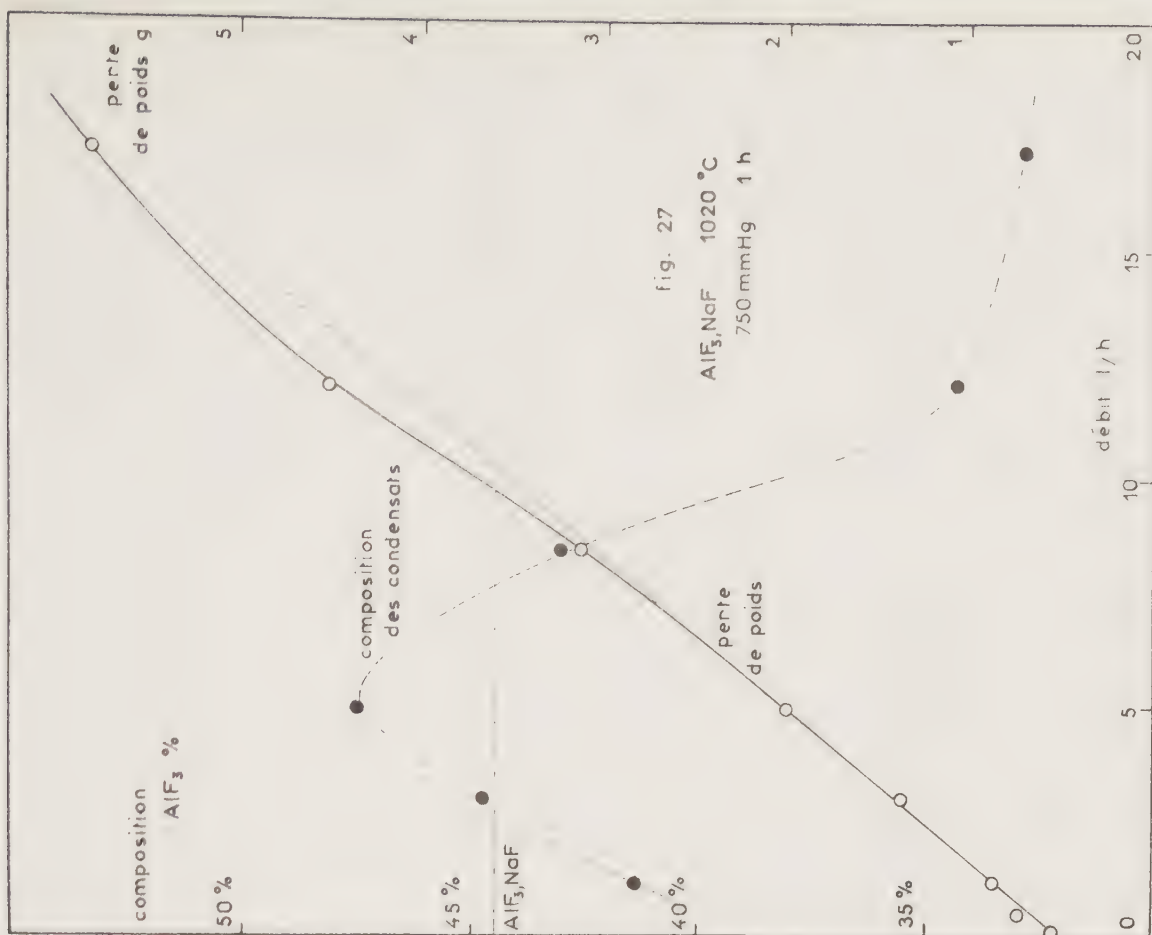
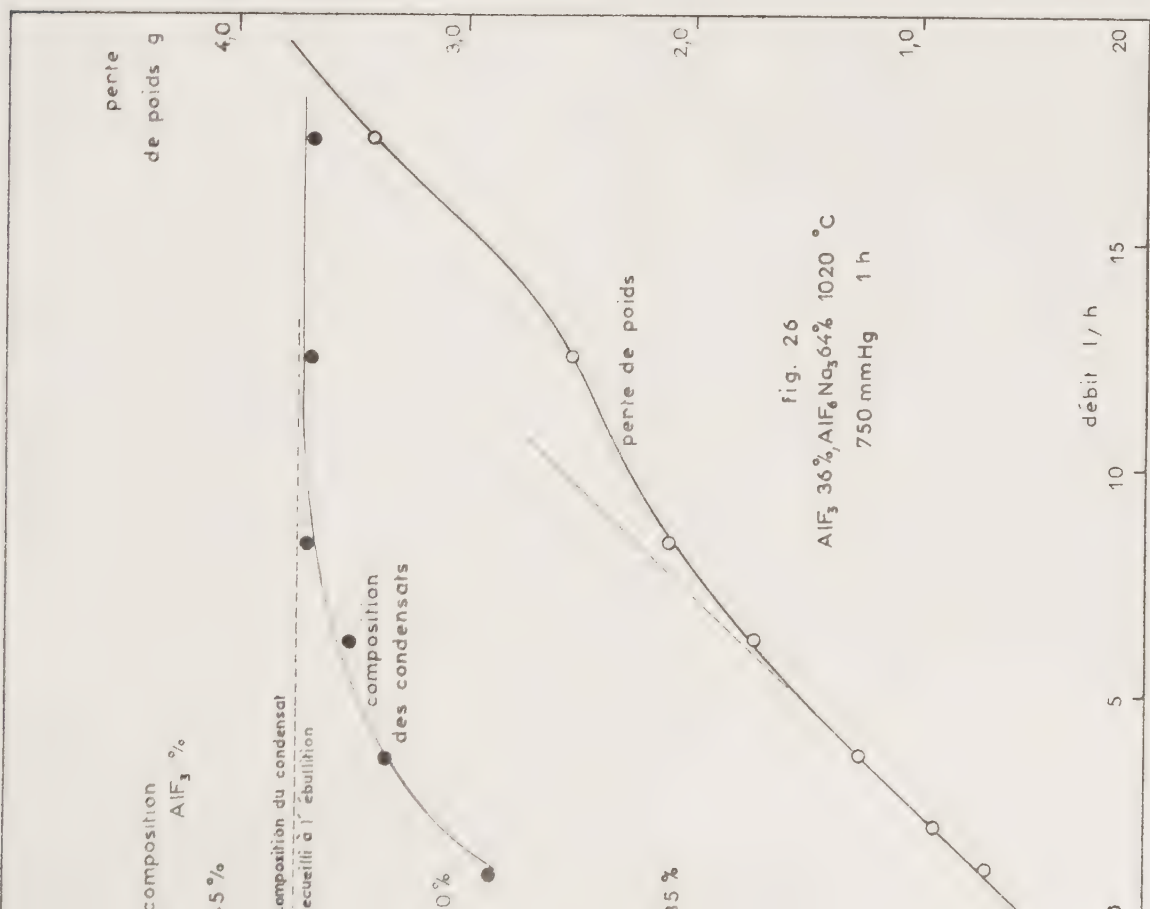
A - FORME DES COURBES PERTE DE POIDS PAR UNITE DE TEMPS - DEBIT DU GAZ TRANSPOR-

TEUR (courbes $\frac{\Delta m}{\Delta t} = f(d)$).

Toutes les courbes $\frac{\Delta m}{\Delta t} = f(d)$ que nous avons obtenues sont conformes à la théorie de LEPORE et VAN WAZER, en ce qui concerne la première portion rectiligne (fig. 18). L'ordonnée à l'origine est toujours positive, et elle doit par conséquent correspondre au terme de diffusion, ce que nous avons d'ailleurs vérifié par des mesures de pertes de poids à débit de gaz transporteur nul. Ce n'est qu'à partir de la valeur d_0 qu'une différence se manifeste. La théorie de LEPORE et VAN WAZER prévoit un infléchissement avec concavité tournée vers le bas. C'est bien ce que nous observons, mais la courbe est de plus translatée soit vers le bas (fig. 22, 23, 25, 26), soit vers le haut (fig. 24, 27). Une translation vers le bas semble pouvoir s'expliquer de la manière suivante : lorsque le débit de gaz transporteur est suffisamment faible, la diffusion s'effectue par les deux orifices de la chambre de saturation à la fois ; par contre, lorsque son débit devient important, l'afflux de gaz transporteur empêche la diffusion des vapeurs par l'orifice d'entrée de la chambre de saturation et il ne subsiste que la diffusion par l'orifice de sortie. Les cas de translation vers le haut sont plus difficilement explicables, mais comme il apparaît que, de toute façon, seule la portion rectiligne de la courbe est utile (et elle existe sur toutes les courbes), il suffit, en vue de la détermination de la pente T , d'en déterminer deux points, en situant d'abord la limite d_0 à ne pas dépasser (fig. 18) (qui varie avec la composition du mélange et la température). Cela permet de choisir une valeur convenable de d pour la détermination d'un premier point, l'autre étant toujours l'ordonnée à l'origine obtenue par une mesure de







	débit 10^{-6} mm ³ / heure à 10 °C	perte de poids : g	composition du condensat AlF ₃ %
AlF ₆ Na ₃ t = 1020 °C pression atmosphérique 750 mm Hg durée de passage 3 heures durée de chauffage 1 heure	0 diffusion 0,450 0,760 1,16 2,07 2,86 3,56 6,25 8,40 12,4 17,2	0,140 0,184 0,210 0,257 0,311 0,387 0,457 0,650 0,755 0,980 1,219	- - 35,4 - 36,3 - 39,0 39,4 - 38,9 39,6
AlF ₃ : 36 % - AlF ₆ Na ₃ : 64 % t = 1020 °C pression atmosphérique 750 mm Hg durée de passage 1 heure durée de chauffage 30 mn	0 diffusion 1,17 2,06 3,68 6,25 8,42 12,5 17,3 21,3	0,4711 0,6748 0,9213 1,259 1,721 2,094 2,589 3,410 3,859	- 39,4 - 41,75 42,50 43,50 43,40 43,40 -
AlF ₄ Na t = 1020 °C pression atmosphérique 750 mm Hg durée de passage 1 heure durée de chauffage 35 mn	0 diffusion 0,441 1,16 3,01 5,00 8,50 12,1 17,2	0,527 0,753 0,877 1,377 2,028 3,16 4,52 5,81	- - 41,4 44,7 47,5 43,0 34,3 32,8

$\frac{\Delta m}{\Delta t}$ à débit nul.

Les figures 22, 23, 24, 25, 26, 27 sont suffisantes pour connaître par interpolation la valeur d_0 qu'il ne faut pas dépasser pour chaque mélange étudié à la température choisie. L'ensemble des valeurs expérimentales est rassemblé dans le tableau IV. Dans le tableau V sont rassemblés les résultats correspondant aux courbes déterminées par deux points seulement (portions rectilignes).

La récapitulation des valeurs de $\bar{T}$ fait l'objet du tableau VI.

B - INTERPOLATION DES VALEURS DE $\bar{T}$. CONSTRUCTION DU RESEAU D'ISOTHERMES DE MASSE MOLAIRES MOYENNE

Quatre isothermes de $\bar{T}$ ont été au total déterminées, à 850, 950, 1020 et 1100 °C. L'isotherme 1100 °C a pu être obtenue complètement, car à cette température tous les mélanges sont suffisamment volatils, depuis NaF pur jusqu'à la composition AlF_3 , NaF. L'isotherme 1020 °C n'est pas tout à fait complète, à cause de la faible volatilité des mélanges très riches en NaF. L'isotherme 950 °C était obligatoirement limitée à la composition AlF_6Na_3 : 85 % - AlF_3 : 15 %, qui est la composition de liquidus. De même la courbe à 850 °C est obligatoirement limitée à la composition $Al_3F_{14}Na_5$, soit AlF_6Na_3 : 76 % - AlF_3 : 24 % en poids, qui est aussi la composition de liquidus.

Ces isothermes de $\bar{T}$ (fig. 28) sont interpolées à partir des valeurs du tableau VI, en portant $\log \bar{T}$ en fonction de la fraction molaire de AlF_3 . On remarque que la dispersion des points expérimentaux est faible. De même, pour la composition AlF_4Na et la composition AlF_6Na_3 : 70 % - AlF_3 : 30 % par exemple, les valeurs de $\log \bar{T}$ portées en fonction de la température (fig. 29) fournissent deux courbes très régulières. Il apparaît donc que les figures 28 et 29 constituent des éléments très sûrs pour la construction du réseau d'isothermes de masses molaires moyennes.

A cet effet, les courbes de pression totale aux températures de 850, 950, 1020 et 1100 °C sont rassemblées figure 30 (courbes de $\log p$ en fonction de la fraction molaire de AlF_3). Les valeurs de M se calculent

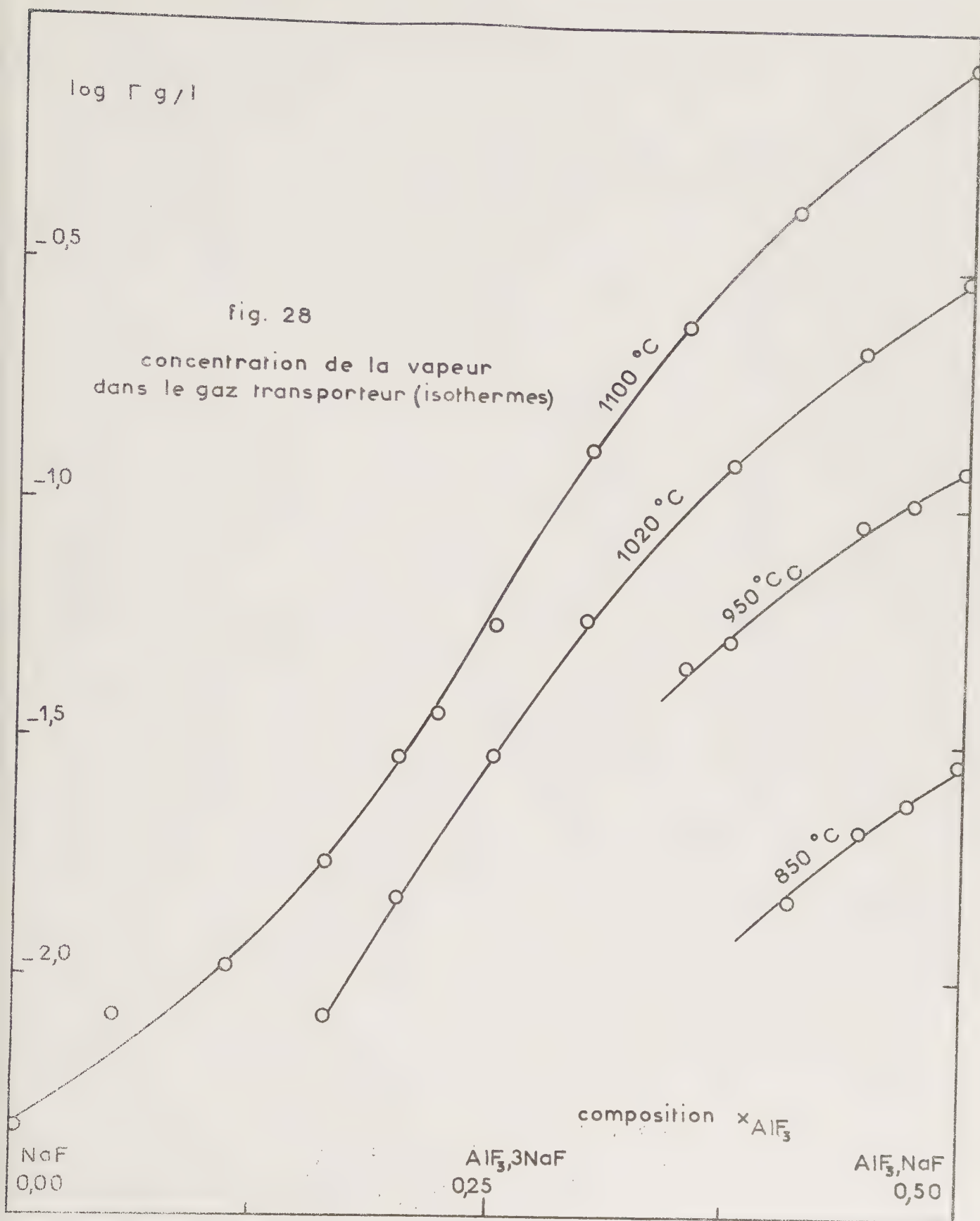


fig. 29

concentration de la vapeur
dans le gaz transporteur

$\log \Gamma_{g/l}$

-0,5

-1,0

-1,5

0,70

1100 °C

1020 °C

0,80

950 °C

$10^3 \frac{1}{T}$

température

900 °C

0,90

850 °C

800 °C

$AlF_3 \cdot NaF$

$AlF_3:30\%, AlF_6Na_3:70\%$

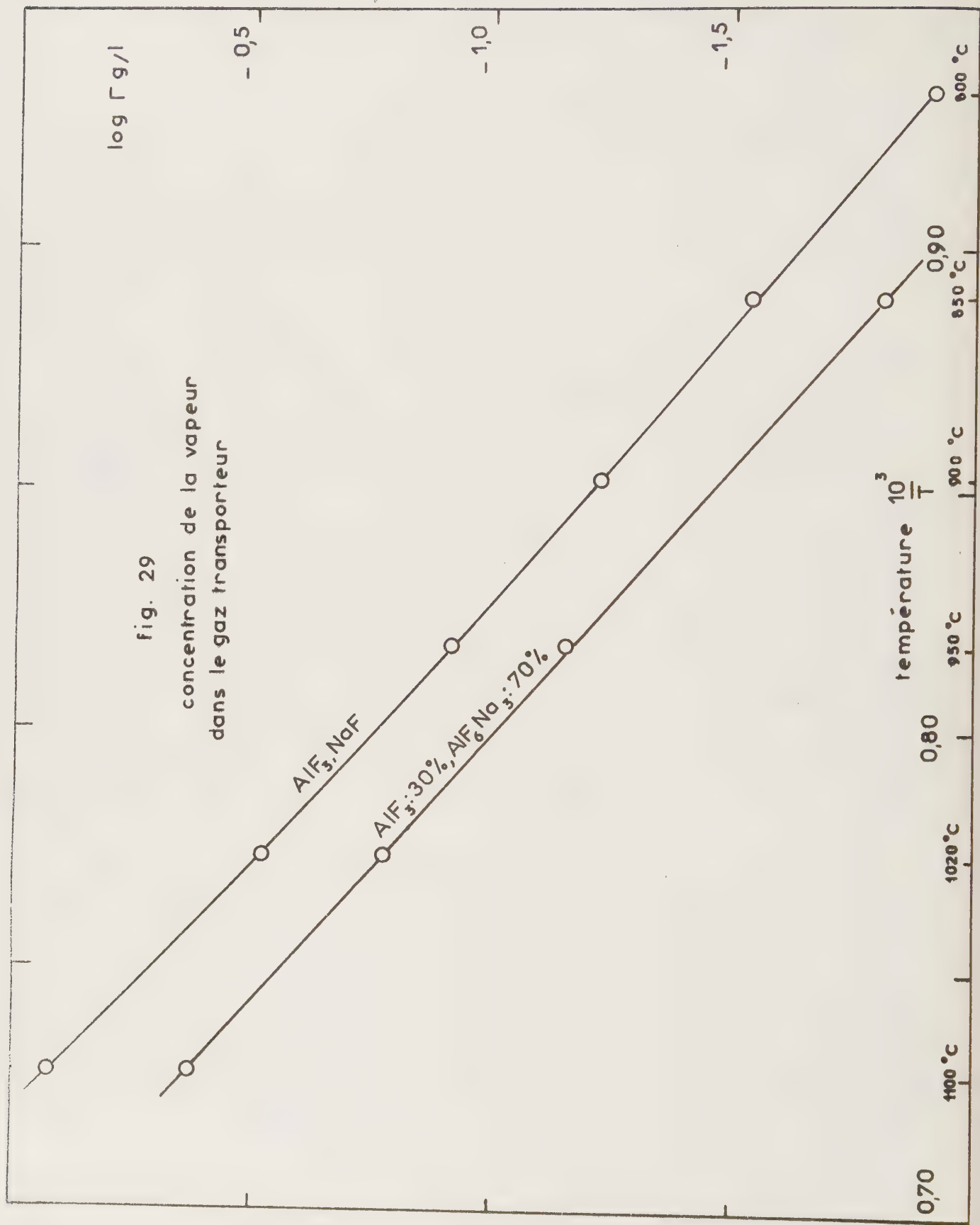


TABLEAU V

Composition		p mm Hg	temps heure minute	débit l/h	perte de poids g	
Isotherme 1100 °C					diffusion	transport
AlF ₃ %	AlF ₆ Na ₃ %					
44,5	55,5	756	20 mn	2,09	0,8181	1,4032
30	70	753	30 mn	2,08	0,4438	0,8812
20	80	749	1 h	2,07	0,4918	0,9865
10	90	734	2 h	2,03	0,3582	0,8861
NaF %	AlF ₆ Na ₃ %					
10	90	753	3 h	2,08	0,2401	0,4633
16,7	83,3	750	3 h	2,08	0,1127	0,2827
30	70	749	3 h	2,06	0,1070	0,2136
50	50	741	3 h	2,05	0,0814	0,1452
75	25	756	3 h	2,09	0,0544	0,1060
Isotherme 1020 °C						
AlF ₃ %	AlF ₆ Na ₃ %					
24,2	75,8					
10	90	743	3 h	3,92	0,2912	0,9623
NaF %	AlF ₆ Na ₃ %					
16,7	83,3	761	4 h	4,00	0,0364	0,2605
30	70	748	4 h	3,94	0,0206	0,1498

Composition		p mm Hg	temps heure minute	débit l/h	perte de poids g	
Isotherme 950 °C					diffusion	transport
AlF ₃ %	AlF ₆ Na ₃					
44,5	55,5	750	2 h	3,95	0,4180	1,3624
40	60	734	2 h	3,86	0,3039	1,1006
36	64	755	2 h	3,97	0,3086	1,0343
30	70	756	2 h	3,98	0,2641	0,8590
20	80	749	3 h	3,95	0,2402	0,7826
Isotherme 850 °C						
AlF ₃ %	AlF ₆ Na ₃ %					
44,5	55,5	750	4 h	3,72	0,2482	0,6802
40	60	741	4 h	3,95	0,1858	0,5556
36	64	753	4 h	3,98	0,1765	0,5031
30	70	747	4 h	3,95	0,0614	0,2955
Composition AlF ₄ Na						
température						
900 °C		740	3 h	3,90	0,2915	0,9910
800 °C		753	4 h	3,99	0,1477	0,3425

TABLEAU VI

Isotherme 1100 °C : résultats ramenés à p = 750 mm Hg						
Composition		fraction molaire AlF ₃	p mm Hg	g/l	Γ corrigé g/l	log Γ corrigé
AlF ₃ %	AlF ₆ Na ₃ %					
44,5	55,5	0,500	756	0,840	0,847	1,924
30	70	0,408	753	0,421	0,423	1,624
20	80	0,351	749	0,239	0,238	1,378
10	90	0,299	734	0,130	0,127	1,114
0	100	0,250	750	0,055	0,055	2,740
NaF %	AlF ₆ Na ₃ %					
10	90	0,219	753	0,358	0,360	2,556
16,7	83,3	0,200	750	0,0287	0,0287	2,458
30	70	0,163	749	0,0172	0,0172	2,235
50	50	0,111	741	0,0104	0,0103	2,017
75	25	0,053	756	0,0082	0,0083	3,914
100	0	0,000	745	0,00477	0,00475	3,677
Isotherme 1020 °C : résultats ramenés à p = 750 mm Hg						
AlF ₃ %	AlF ₆ Na ₃ %					
44,5	55,5	0,500	750	0,300	0,300	1,477
36	64	0,445	750	0,214	0,214	1,330
24,2	75,8	0,375	742	0,124	0,123	1,090
10	90	0,299	743	0,0572	0,0566	2,753
0	100	0,250	750	0,0296	0,0296	2,470
NaF %	AlF ₆ Na ₃ %					
16,7	83,3	0,200	761	0,0140	0,0147	2,167
30	70	0,163	748	0,0082	0,0082	3,914

Isotherme 950 °C : résultats ramenés à p = 750 mm Hg

Composition		fraction molaire AlF_3	p mm Hg	g/l	Γ corrigé g/l	log Γ corrigé
AlF_3 %	AlF_6Na_3 %					
44,5	55,5	0,500	750	0,1195	0,1195	$\overline{1,077}$
40	60	0,471	734	0,1045	0,1022	$\overline{1,009}$
36	64	0,445	755	0,0915	0,0931	$\overline{2,964}$
30	70	0,408	756	0,0748	0,0755	$\overline{2,874}$
24,2	75,8	0,375	740	0,0524	0,0517	$\overline{2,713}$
20	80	0,351	749	0,0458	0,0458	$\overline{2,661}$

Isotherme 850 °C : résultats ramenés à p = 750 mm Hg

AlF_3 %	AlF_6Na_3 %					
44,5	55,5	0,550	750	0,0290	0,0290	$\overline{2,462}$
40	60	0,471	741	0,0237	0,0234	$\overline{2,375}$
36	64	0,445	753	0,0205	0,0206	$\overline{2,314}$
30	70	0,408	747	0,0148	0,0147	$\overline{2,170}$

par l'équation (2) (tableau VI). Le réseau d'isothermes de masses molaires moyennes fait finalement l'objet de la figure 31, sur laquelle a été aussi rappelée la courbe d'enthalpie de vaporisation en fonction de la composition.

C - COMPOSITION DES CONDENSATS RECUEILLIS

L'analyse des condensats a été faite en même temps que la détermination des courbes $\frac{\Delta m}{\Delta t} = f(d)$ pour trois compositions, afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux obtenus par la méthode d'ébullition. Ce sont AlF_6Na_3 à 1020 °C, (fig. 23), AlF_3 : 36 % - AlF_6Na_3 : 64 % à 1020 °C (fig. 26) et AlF_3 , NaF à 1020 °C (fig. 27).

Dans les deux premiers cas, les résultats coïncident avec ceux donnés par la méthode d'ébullition, pour des débits de gaz transporteur supérieurs à 5 l/h. Pour des débits plus faibles toutefois, les condensats obtenus par transport sont moins riches en AlF_3 que ceux obtenus par ébullition. Cette anomalie pour des faibles débits, c'est à dire dans le domaine où la perte de poids par diffusion n'est pas faible par rapport à celle par transport, peut s'expliquer de la manière suivante :

1) cas de AlF_6Na_3

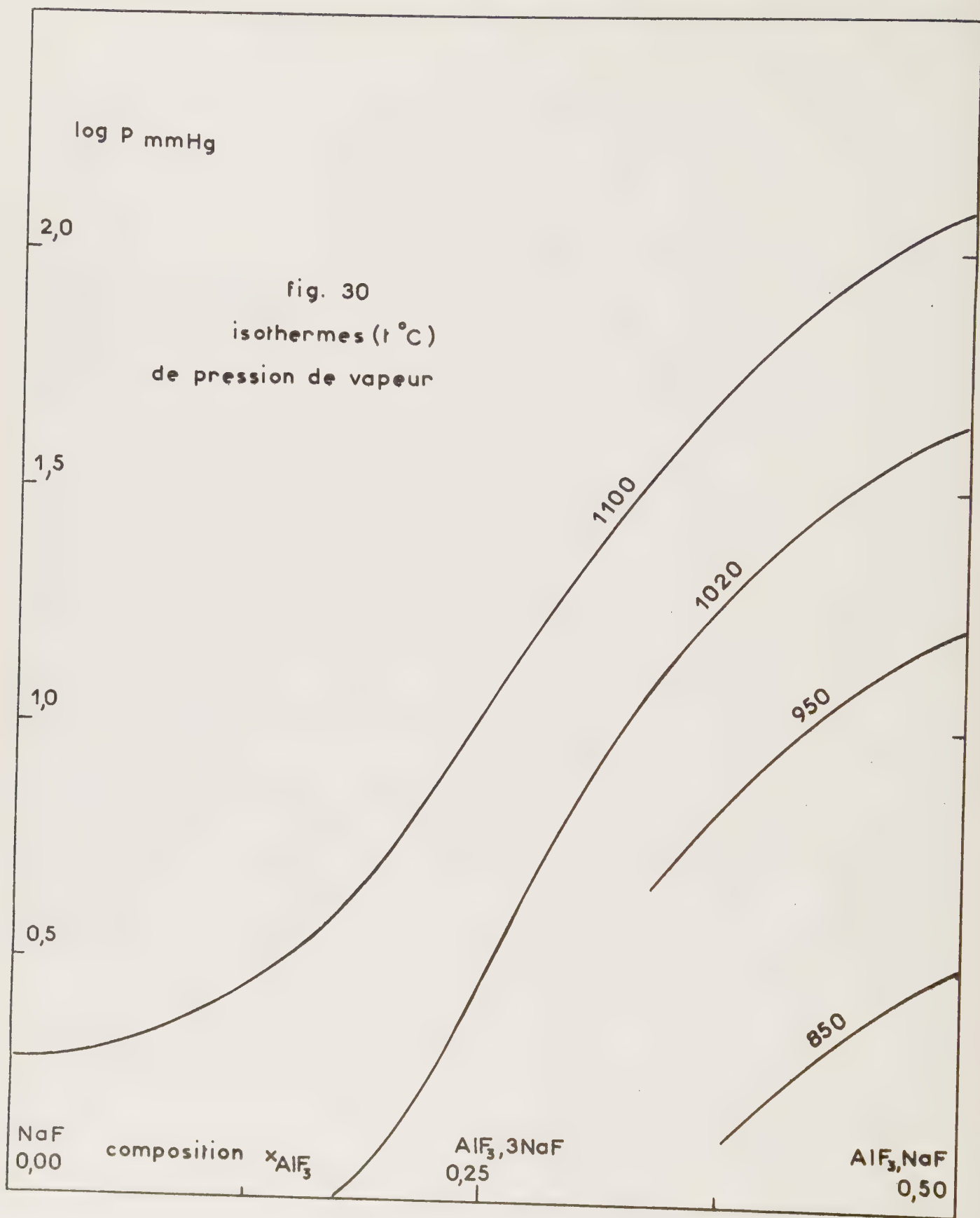
Les vapeurs de AlF_6Na_3 contiennent essentiellement AlF_4Na . Or les molécules AlF_4Na se décomposent à température assez élevée, (ce que prouvent d'ailleurs les résultats de mesure de masses molaires moyennes ; M est à 1020 °C, de 106 environ). AlF_4Na est évidemment dissocié en AlF_3 et NaF, et les vapeurs de NaF moins lourdes doivent diffuser plus rapidement que celles de AlF_3 , d'où l'enrichissement des condensats en NaF.

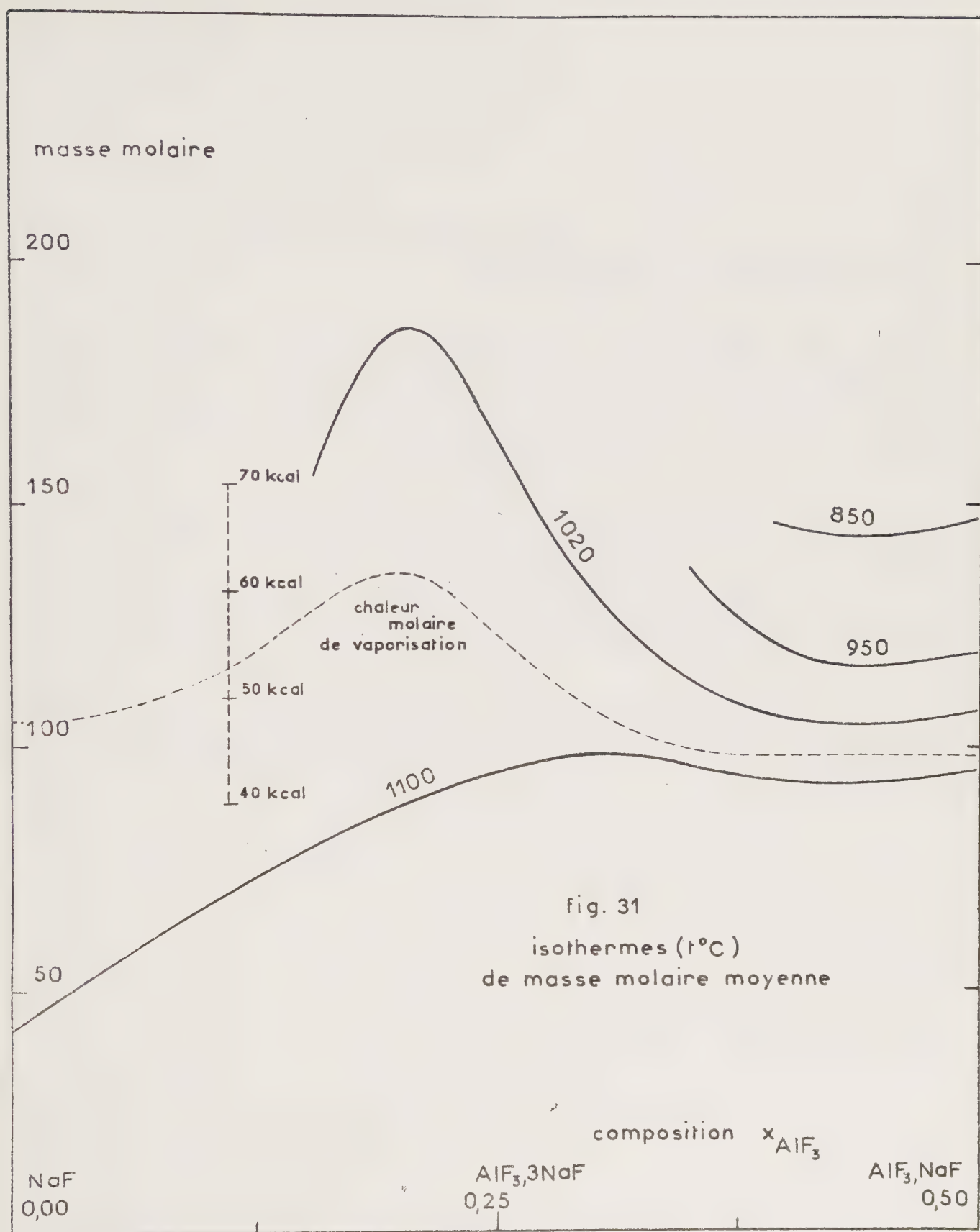
2) cas du mélange AlF_3 : 36 % - AlF_6Na_3 : 64 % à 1020 °C

Une explication analogue peut être donnée pour ce mélange, dont la vapeur contient aussi des molécules de AlF_4Na .

3) composition AlF_3 , NaF

Pour ce mélange, on obtient, au contraire des deux autres, des résultats très variables d'une mesure à l'autre, tandis que par la méthode d'ébullition la composition de la vapeur était très constante et correspondait à AlF_4Na . Nous n'avons pas pu apercevoir la cause de cette anomalie.





III - CONCLUSION

Les faits essentiels qui se dégagent de l'ensemble des résultats précédents sont les suivants :

1) l'isotherme 1020 °C de masse molaire moyenne des vapeurs passe par un maximum. On remarque que ce maximum correspond à celui de la courbe d'enthalpie de vaporisation. Tous deux correspondent à la même composition liquide : AlF_6Na_3 : 80 % - NaF : 20 % en poids.

2) le maximum de la courbe de masse molaire moyenne s'estompe lorsque la température s'élève. Il a pratiquement disparu à 1100 °C.

3) la masse molaire des vapeurs de la composition AlF_3 , NaF varie avec la température. Elle est égale à 126 à 920 °C.

4) à une température donnée, la masse molaire moyenne des vapeurs est pratiquement constante quelle que soit la composition du liquide, lorsqu'il est riche en AlF_3 .

CINQUIEME PARTIE

DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

CHAPITRE VIII

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur l'équilibre liquide - vapeur des mélanges de NaF et AlF_3 est finalement complètement représenté par :

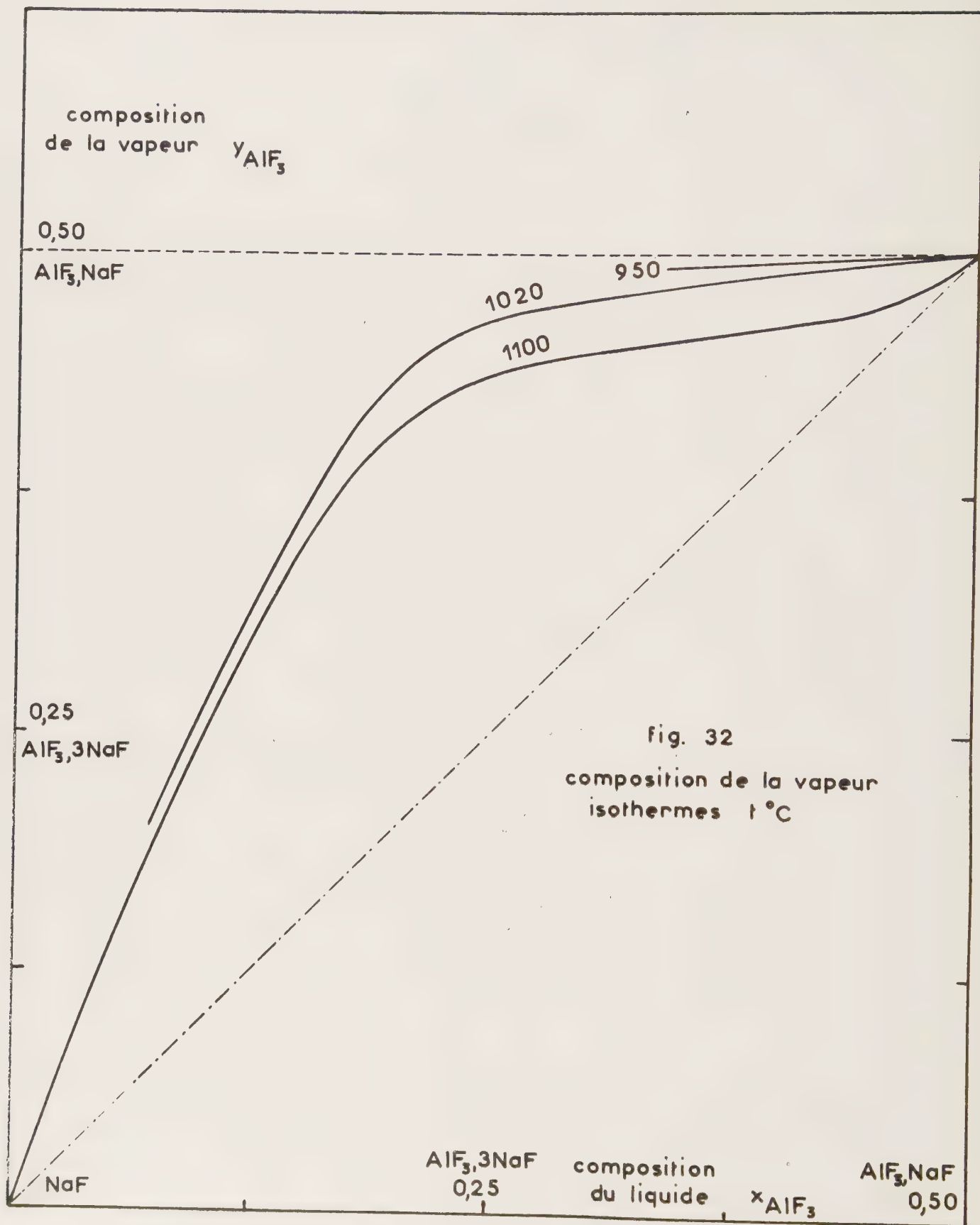
- 1) le réseau d'isothermes de pression totale (fig. 30)
- 2) le réseau d'isothermes donnant la composition de la vapeur en fonction de celle du liquide (fig. 32).
- 3) le réseau d'isothermes de masse molaire moyenne (fig. 31).

De cet ensemble de résultats, et en se basant sur un certain nombre d'observations rapportées dans la littérature, on peut tirer un certain nombre de conclusions sur la composition des vapeurs, et sur son évolution avec la composition du liquide et la température.

Al - NaF qui

La figure 31 indique que la masse molaire de la vapeur de NaF est égale à 42 à 1100 °C. Or c'est aussi la méthode de transport qu'utilisait SEMSE (47) pour mesurer la pression de vapeur de NaF en fonction de la température, entre 996 et 1075 °C. Mais il était obligé d'admettre la valeur de la masse molaire, qu'il prenait égale à 42. Comme cet auteur obtient les mêmes valeurs de pression totale que nous, qui utilisons la méthode d'ébullition, méthode où n'intervient pas, il est certain que NaF doit être considéré comme une espèce chimique non polymérisée à l'état vapeur (et qui diffère en cela de NaCl par exemple). (x)

(x) (Ce résultat s'oppose à la conclusion de AKISKIN et RAMBIDI (74), qui étudient la structure des halogénures de Li et Na par diffraction électronique, et selon laquelle la teneur en dimère des vapeurs de NaF serait supérieure à 50 %).



B - Composition AlF_3 , NaF

Les résultats concernant la composition AlF_3 , NaF ont montré que le liquide et la vapeur avaient la même composition chimique globale sur un grand intervalle de température; cependant, la molécule AlF_4Na ne peut pas être considérée comme le seul constituant de la vapeur, car il a été aussi montré que sa masse molaire moyenne varie avec la température (fig. 33), n'étant égale à 126 qu'à 920 °C; aux températures plus élevées, elle diminue, ce qui indique une dissociation en AlF_3 et NaF; aux températures plus basses, elle augmente, et atteint la valeur 170 à 800 °C, ce qui indique soit une polymérisation des molécules AlF_4Na , soit, ce qui apparaît comme le plus probable, un réarrangement des molécules AlF_4Na en molécules plus lourdes, par exemple $\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5$ (chiolithe), selon la réaction :

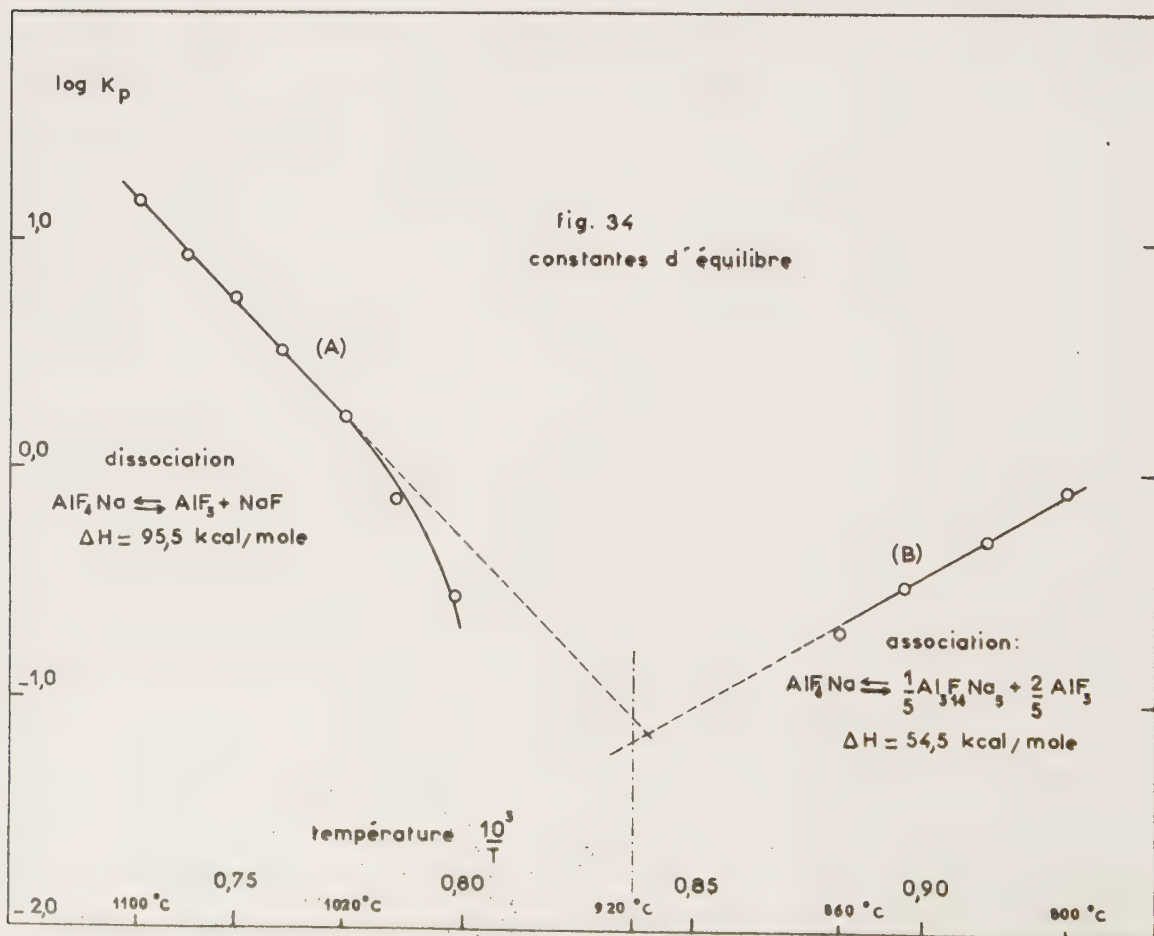
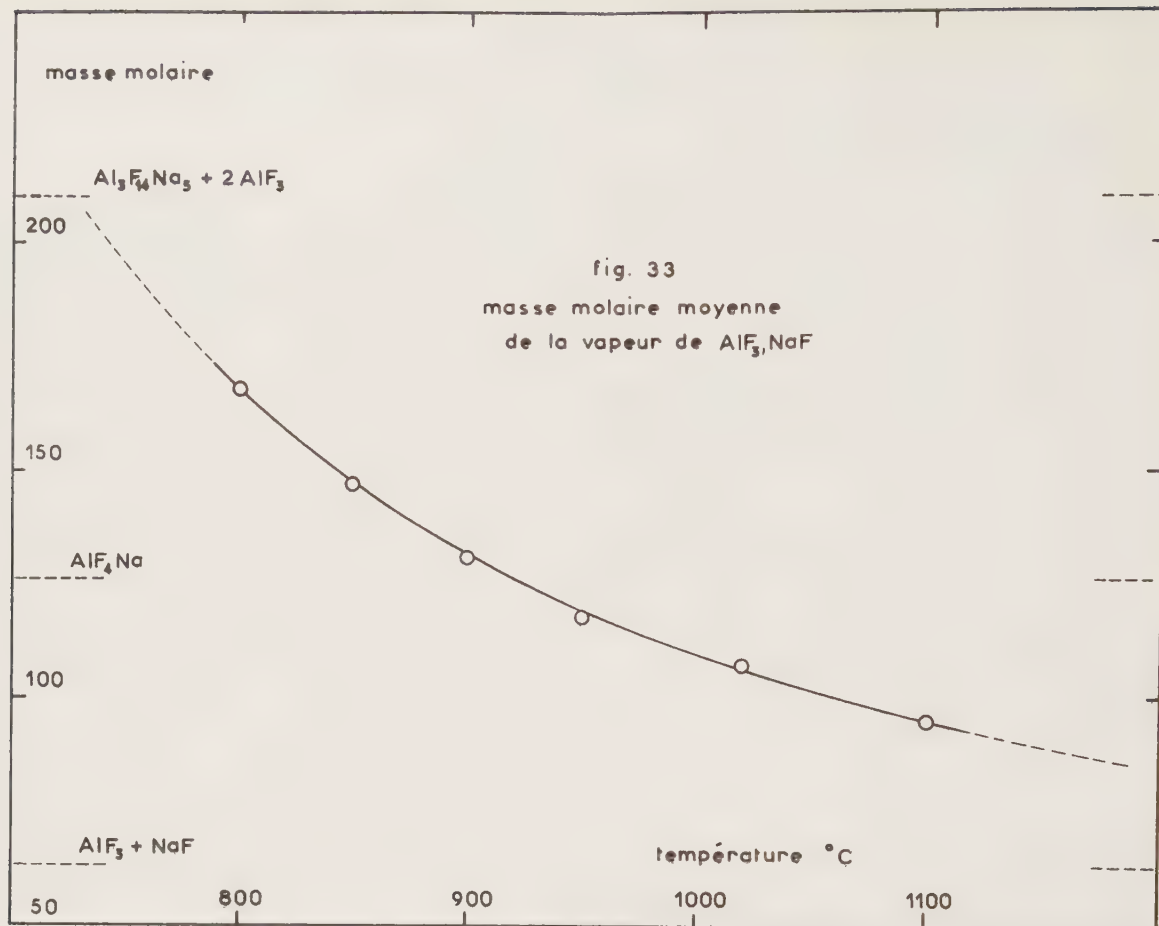


Au réarrangement complet correspondrait une masse molaire moyenne égale à 210. On sait déjà (69) que ce réarrangement se produit dans la phase liquide refroidie lentement.

Nos résultats sont les premiers qui fassent apparaître la variation avec la température de la masse molaire des vapeurs de la composition AlF_3 , NaF, et ils sont en ce sens en contradiction avec ceux de VAJNA (32). Cet auteur utilisait la méthode de MAYER et obtenait la valeur 126 aux environs de 1400 °C. Sans doute la méthode de MAYER est-elle difficilement adaptable aux températures très élevées, et il convient aussi de remarquer qu'elle fait intervenir une vapeur sèche, tandis que la méthode de transport permet de se maintenir dans les conditions de l'équilibre liquide - vapeur.

De même GINSBERG et BOHM (68), puis GINSBERG et RESCH (69) n'ont pas, par diffraction aux rayons X, observé la présence des molécules AlF_3 et NaF dans le condensat obtenu par trempe des vapeurs. Cette observation ne peut pas constituer une preuve de la non-dissociation des molécules AlF_4Na dans la phase vapeur, car il n'est pas montré que la trempe peut être suffisante pour éviter la recombinaison :





au refroidissement, et cela d'autant plus que AlF_3 et NaF réagissent dès 500°C (63) à l'état solide.

En conclusion, nous pouvons admettre que les espèces chimiques composant la vapeur de la composition liquide AlF_3, NaF sont : AlF_4Na , NaF , AlF_3 , $\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5$, la composition chimique globale du mélange vapeur étant AlF_3, NaF . La courbe de masse molaire moyenne en fonction de la température suggère que la dissociation en AlF_3 et NaF doit prédominer vers $1000 - 1100^\circ\text{C}$, tandis que le réarrangement en $\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5$ doit prédominer en dessous de 920°C . On peut, dans ces conditions calculer les constantes d'équilibre.



En négligeant le réarrangement en $\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5$ (températures élevées), les y représentant les fractions molaires, M la masse molaire moyenne, p la pression totale de vapeur, on dispose des trois équations suivantes :

$$\begin{cases} y_{\text{AlF}_3} + y_{\text{NaF}} + y_{\text{AlF}_4\text{Na}} = 1 \\ y_{\text{AlF}_3} = y_{\text{NaF}} \\ y_{\text{AlF}_3} \cdot 84 + y_{\text{NaF}} \cdot 42 + y_{\text{AlF}_4\text{Na}} \cdot 126 = M \end{cases}$$

qui permettent de calculer y_{AlF_4} , y_{AlF_3} et y_{NaF} , d'où la constante d'équilibre :

$$K_{p_{\text{diss}}} = \frac{y_{\text{AlF}_3} \cdot y_{\text{NaF}}}{y_{\text{AlF}_4\text{Na}}} p$$

La variation de $\log K_p$ en fonction de $\frac{1}{T}$ ainsi obtenue est donnée par la courbe A de la figure 34. Elle comporte une portion droite entre 1020 et 1100°C , ce qui montre que la variation de la chaleur de dissociation avec la température est faible, et que l'hypothèse de base du calcul, à savoir que l'association est négligeable à haute température, est correcte.



Le principe du calcul est analogue. Les équations

sont maintenant les suivantes

$$\begin{cases} y_{\text{AlF}_3} + y_{\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5} + y_{\text{AlF}_4\text{Na}} = 1 \\ y_{\text{AlF}_3} = 2 y_{\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5} \\ y_{\text{AlF}_3} \cdot 84 + y_{\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5} \cdot 462 + y_{\text{AlF}_4\text{Na}} \cdot 126 = M \end{cases}$$

$$K_{p_{\text{ass}}} = \frac{y^{1/5} \text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5 \cdot y^{2/5} \text{AlF}_3}{y_{\text{AlF}_4\text{Na}}} p^{-2/5}$$

On obtient la courbe B de la figure 34.

Remarque :

Dans le domaine de température intermédiaire (aux environs de 920 °C) où ni l'association, ni la dissociation ne peuvent être négligées, les fractions molaires des quatre espèces de molécules en présence peuvent être calculées à l'aide d'une quatrième équation obtenue en écrivant que la constante de dissociation doit avoir la valeur obtenue par extrapolation à la température considérée de la partie rectiligne de la courbe A de la figure 34. Ainsi, à 920 °C, température à laquelle correspond la masse molaire moyenne 126, les quatre équations sont les suivantes :

$$\begin{cases} y_{\text{AlF}_3} + y_{\text{NaF}} + y_{\text{AlF}_4\text{Na}} + y_{\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5} = 1 \\ y_{\text{AlF}_3} \cdot 84 + y_{\text{NaF}} \cdot 42 + y_{\text{AlF}_4\text{Na}} \cdot 126 + y_{\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5} \cdot 462 = 126 \\ 2 y_{\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5} + y_{\text{NaF}} - y_{\text{AlF}_3} = 0 \end{cases}$$

$$\frac{y_{\text{AlF}_3} \cdot y_{\text{NaF}}}{y_{\text{AlF}_4\text{Na}}} p (920 \text{ °C}) = K_{p_{\text{diss}}} (920 \text{ °C})$$

Les données sont $\log p(920 \text{ °C}) = 1,03$ et $\log K_{p_{\text{diss}}} (920 \text{ °C}) = -1,08$

La résolution donne :

$$y_{\text{AlF}_3} = 0,112 \quad ; \quad y_{\text{AlF}_4\text{Na}} = 0,804 \quad ; \quad y_{\text{NaF}} = 0,056 \quad ; \quad y_{\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5} = 0,028$$

La valeur de la constante d'équilibre de la réaction d'association, recalculée à partir de ces résultats, est donnée par :

$$\log K_{p_{\text{diss}}} = - 1,02$$

Elle ne diffère qu'assez peu de celle obtenue par extrapolation de la courbe B qui donne :

$$\log K_{p_{\text{ass}}} = - 1,18$$

Une réserve doit être faite malgré tout, en ce qui concerne les calculs précédents. Les équilibres ont été traités comme des équilibres homogènes en phase gazeuse, sans tenir compte de la phase liquide, et il est certain que chacune des espèces chimiques composant la vapeur est aussi en équilibre avec l'espèce chimique correspondante dans la phase liquide. Mais il faut considérer que le présent travail ne constitue qu'une première étape de l'étude d'un sujet très complexe et très vaste. Cette remarque est valable a fortiori pour les mélanges de NaF et AlF_3 autres que AlF_3 , NaF. Il est manifeste en effet que la composition de la phase liquide est un des paramètres qui déterminent la dissociation ou l'association des molécules dans la phase vapeur. Ainsi à 1020 °C (fig. 31) la masse molaire moyenne de la vapeur croît lorsqu'on passe de la composition liquide AlF_3 , NaF à la composition liquide AlF_6Na_3 : 80 % - NaF : 20 % (à laquelle se situe le maximum) alors que la composition globale de la vapeur reste pratiquement constante (AlF_3 , NaF) et que la pression de vapeur diminue.

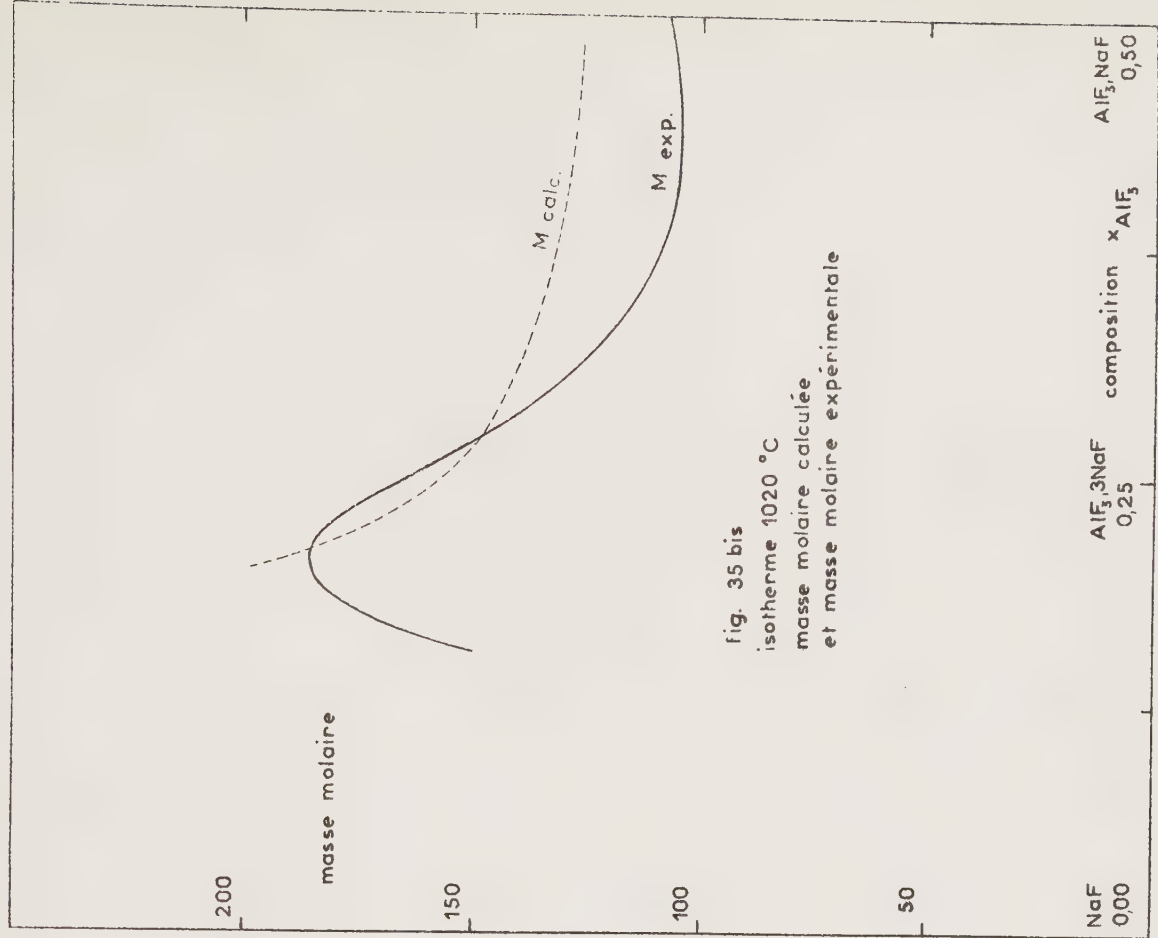
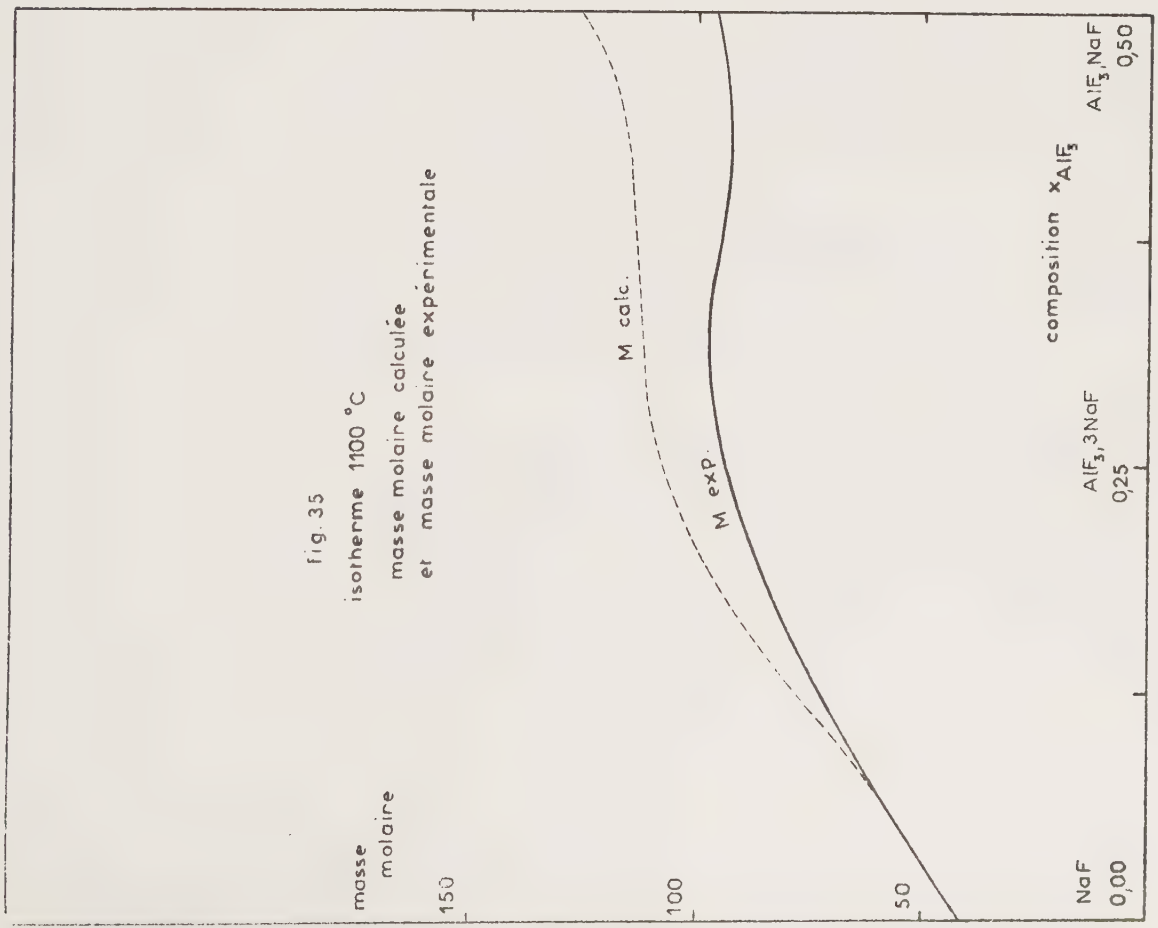
C - Quelle conclusion peut-on tirer de la variation de la masse molaire moyenne de la vapeur avec la température

Le réseau d'isothermes de masse molaire moyenne des vapeurs (fig. 31) indique que pour une composition quelconque donnée du liquide, une élévation de la température entraîne une diminution de la masse molaire moyenne de la vapeur correspondante. D'une manière générale donc, on peut conclure que les molécules de la vapeur se dissocient lorsque la température s'élève ; il est vraisemblable qu'aux températures suffisamment élevées, on ne doit plus avoir que AlF_3 et NaF.

D - Quelle conclusion peut-on tirer de la variation de la masse molaire moyenne de la vapeur avec la composition de la phase solide

L'isotherme 1100 °C (fig. 31) a pu être, comme on l'a vu, déterminée dans sa totalité, et il apparaît qu'à 1100 °C la masse molaire moyenne de la vapeur augmente d'une manière uniforme de la valeur 42 (NaF) à une valeur 95, qui reste pratiquement constante dans le domaine de composition AlF_3 , 3 NaF - AlF_3 , NaF. On peut montrer que la vapeur n'est pas composée que de molécules AlF_4Na et NaF. En effet, la masse molaire moyenne de la vapeur, en fonction de la composition du liquide, serait calculable à partir de la courbe de composition globale de la vapeur (fig. 32). On obtient ainsi la figure 35, qui montre que dans l'hypothèse considérée, la valeur calculée et la valeur expérimentale ne coïncideraient qu'au voisinage de NaF.

L'isotherme 1020 °C (fig. 31) quant à elle, présente un maximum dont la position, sur l'échelle de composition, coïncide avec celle du maximum de la courbe de chaleur molaire de vaporisation. Cela tend à montrer que les vapeurs sont susceptibles de contenir des molécules très lourdes et vraisemblablement, par conséquent, des molécules $\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5$. Supposant alors la vapeur constituée exclusivement de molécules AlF_4Na et $\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5$, et en se basant toujours sur la courbe de composition globale de la vapeur (fig. 32), on peut calculer la masse molaire moyenne des vapeurs en fonction de la composition. La comparaison avec les résultats expérimentaux est donnée par la figure 35 bis. L'accord est satisfaisant au voisinage de la composition liquide AlF_3 , 3 NaF, ce qui tend à montrer que les espèces chimiques composant la vapeur sont effectivement AlF_4Na et $\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5$. On peut rappeler d'ailleurs à ce sujet les observations de GINSBERG et BOHM (68), puis de GINSBERG et RESCH (69), qui ont mis en évidence l'existence de $\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5$ dans le condensat obtenu par trempe des vapeurs de mélanges fondus de composition voisine de AlF_3 , 3NaF ; par contre, l'étude directe des vapeurs par absorption infra-rouge (66) n'a mis en évidence que les molécules AlF_4Na .



CONCLUSION

La combinaison de la méthode d'ébullition et de la méthode de transport nous a permis d'obtenir le diagramme des pressions totales, le diagramme de composition des vapeurs, et le réseau d'isothermes des masses molaires moyennes des vapeurs du système binaire NaF - AlF_3 .

La discussion des résultats permet de confirmer un certain nombre d'hypothèses ou de fait expérimentaux qui avaient déjà été dégagés par un certain nombre d'auteurs, et en les précisant sur le plan quantitatif. La composition liquide AlF_3 , NaF correspond très certainement à l'espèce chimique AlF_4Na , tant à l'état liquide qu'à l'état vapeur, mais ce composé n'est stable que dans un domaine limité de température (vers 920 °C), se dissociant au-dessus, et s'associant en molécules plus lourdes en-dessous.

Tant que les températures n'excèdent pas 1100 °C, la composition de la vapeur est pratiquement constante, et voisine de AlF_3 , NaF sur le domaine de composition de la phase liquide s'étendant de AlF_3 , 3 NaF à AlF_3 , NaF.

Dans ce domaine de composition, ce sont vraisemblablement les molécules AlF_4Na qui composent en presque totalité la vapeur, et l'ion AlF_4^- avait d'ailleurs déjà été reconnu dans la phase liquide.

Une étude théorique complète de l'ensemble des résultats obtenus apparaît cependant encore comme difficile, étant donné la complexité du système. Aucune théorie complète de structure et de thermodynamique des sels fondus n'est pas en effet encore établie, et surtout les données de la littérature sur d'autres systèmes, qui pourraient servir de base de comparaison, sont encore trop peu nombreuses.

BIBLIOGRAPHIE

=====

- 1 - M. ROLIN et J.J. GALLAY - Bull. Soc. Chim. Fr.
1960 - p. 2093
- 2 - M. ROLIN et A. DUCOURET - Sous presse - Bull. Soc. Chim. Fr.
- 3 - E. DARMOIS et M. ROLIN - J. Phys. et le Radium II
1950 - déc. - p. 895
- 4 - K. GRJOTHEIM - Contribution to the theory of aluminium electrolysis,
Thèse Trondheim 1956
- 5 - M. ROLIN - Bull. Soc. Chim. Fr.
1960 - p. 671
- 6 - M. ROLIN et M. BERNARD - Bull. Soc. Chim. Fr.
1962 - p. 423
- 7 - M. TEMKIN - Acta Physico-chim. - URSS -
1945 - 20 - p. 411
- 8 - O. KUBASCHEWSKI et E. LL. EVANS - Metallurgical thermochemistry London,
Press. LTD 1956
- 9 - J.O'M. BOCKRIS, J.L. WHITE et J.D. MACKENZIE - Physico-Chemical Measurements
at high temperature
Butterworths 1959,
- 10 - J.O'M. BOCKRIS - Modern aspects of electrochemistry -
Butterworths 1959.
- 11 - J.L. MARGRAVE - J. Chem. Phys.
1957 - 27 - p. 1412
- 12 - M. FARBER, R.T. MAYER et J.L. MARGRAVE - J. Phys. Chem.
1958 - 7 - 62 - p. 883
- 13 - D.A. SCHULTZ et A.W. SEARCY - J. Phys. Chem.
1963 - 1 - 67 - p. 103
- 14 - H.W. GOLDSTEIN, P.N. WALSH et D. WHITE - J. Phys. Chem.
1960 - 8 - 64 - p. 1087
- 15 - M.D. SCHEER - J. Phys. Chem.
1957 - 61 - p. 1184
- 16 - R.S. SCHEFFEE - J. Chem. Phys.
1959 - 6 - 31 - p. 1682
- 17 - A.M. EVSEEV , G.V. POZHARSKAYA , A.N. NESMEYANOV , Ya. I. GUERASSIMOV -
Zh. inorg. Khim. SSSR - 1959 - 4 - 10 - p. 2189 et 2196
- 18 - A.S. CARSON - Proc. Royal Soc.
1958 - 244 A - p. 72

- 19 - V. LEITGEBEL - Z. anorg. Chem.
1931 - 202 - p. 305
- 20 - W. FISCHER - Z. anorg. Chem.
1934 - 219 - p. 1
- 21 - H. von WARTENBERG et K. ALBRECHT - Z. elektrochem.
1921 - 27 - p. 162
- 22 - H. von WARTENBERG et W. SCHULZ - Z. elektrochem.
1921 - 27 - p. 568
- 23 - H. von WARTENBERG et J. BOSSE - Z. elektrochem.
1922 - 28 - p. 384
- 24 - O. RUFF et B. BERGDAHL - Z. anorg. Chem.
1910 - 106 - p. 76
- 25 - O. RUFF et L. LEBOUCHER - Z. anorg. Chem.
1934 - 219 - p. 376
- 26 - W. FISCHER et O. RAHLFS - Z. anorg. Chem.
1932 - 205 - p. 1
- 27 - M.M. VETJUKOV, M.L. BLYUSTHEIN et V.P. PODYMOV - Izvest. Vyshikh. Ucheb.
Zaverdeni- Tsvetnaya Metal.
II - 1959 - n°6 - p. 126
- 28 - G.A. SOMORJAI - J. Phys. Chem.
1961 - 65 - p. 1059
- 29 - H. REGNAULT - Ann. Chim. Paris
1845 - 15 - p. 129
- 30 - H. von WARTENBERG - Z. elektrochem.
1913 - 19 - p. 482
- 31 - W. FISCHER et R.G. GEWEHR - Z. anorg. Chem.
1932 - 209 - p. 17
- 32 - A. VAJNA et R. BACCHIEGA - Metal. Ital.
1960 - 52 - 8 - p. 481
- 33 - W.H. RODEBUSH et A.L. DIXON - Phys. Rev.
1925 - 26 - p. 851
- 34 - S. CANTOR, R.F. NEWTON, W.R. GRIMES et F.F. BLANKENSCHIP - J. Phys. Chem.
1958 - 62 - p. 96
- 35 - S.H. DATZ et W.T. SMITH - J. Phys. Chem.
1959 - 63 - p. 938
- 36 - E.E. SCHRIER - Dissert. Abstracts USA
1961 - 22 - p. 1031
- 37 - J.L. BARTON et H. BLOOM - J. Phys. Chem.
1959 - 63 - p. 1785
- 38 - S.H. DATZ, W.T. SMITH et E.H. TAYLOR - J. Chem. Phys.
1961 - 34 - p. 558

- 39 - R.L. WILKINS - J. Chem. engng. Data USA
1960 - 35 - 3 - p. 337
- 40 - K.K. KELLEY - U.S. Bureau of Mines -
Bull. 383 - 1935
- 41 - L. BREWER - Nation. Nuclear Energy.
Série 4 - 19 b - McGraw Hill - 1950 - 193
- 42 - J.L. BARTON et H. BLOOM - J. Phys. Chem.
1956 - 60 - p. 1413
- 43 - H. BLOOM, J.O'M. BOCKRIS, N.E. RICHARDS et R.G. TAYLOR - J. amer. Chem. Soc.
1958 - 80 - p. 2044
- 44 - K.A. SENSE , M.J. SNYDER et J. W. CLEGG - J. Phys. Chem.
1954 - 58 - p. 223
- 45 - K.A. SENSE, M.J. SNYDER et R.B. FILBERT - J. Phys. Chem.
1954 - 58 - p. 895
- 46 - K.A. SENSE, C.A. ALEXANDER, R.E. BOWMAN et R.B. FILBERT - J. Phys. Chem.
1957 - 61 - p. 337
- 47 - K.A. SENSE et R.W. STONE - J. Phys. Chem.
1957 - 61 - p. 384
- 48 - H; BLOOM et B.J. WELCH - J. Phys. Chem.
1958 - 62 - p. 1594
- 49 - W.J. WOESTEN - J. Phys. Chem.
1961 - 65 - p. 1949
- 50 - J.L. BARTON et H. BLOOM - Trans. Faraday Soc.
1959 - 55 - p. 1792
- 51 - E.F. RIEBLING et C.E. ERICKSON - J. Phys. Chem.
1963 - 67 - p. 509
- 52 - E. FURBY et R.L. WILKINSON - J. inorg. Nuclear. Chem. GB
1960 - 14 - p. 12 3
- 53 - E. W. DEWING - J. amer. Chem. Soc.
1955 - 77 - p. 2639
- 54 - L.J. HOWELL, R.C. SOMMER et H.H. KELLOG - J. of Metals
1957 - janv. - p. 93
- 55 - H. BLOOM et B.J. WELCH - Trans. Faraday Soc.
1961 - 57 - p. 61
- 56 - H. FLOOD et K. GRJOTHEIM - J. Iron Steel Inst.
1952 - 171 - p. 64
- 57 - H. FLOOD, T. FORLAND et K. GRJOTHEIM - Inst. Mines Metal. Symposium
1953 - p. 46
- 58 - H. FLOOD, T. FORLAND et K. GRJOTHEIM - Z. anorg. Chem.
1954 - 276 - p. 289
- 59 - H. BLOOM et B.J. WELCH - Disc. of Faraday Soc.
1961 - 32 - p. 115

- 60 - T. FORLAND - Disc. of Faraday Soc.
1961 - 32 - p. 122
- 61 - P.P. FEDOTIEFF et W.L. ILJINSKY - Z. anorg. Chem.
1916 - 80 - p. 113
- 62 - M. HARDOIN - Etude des flux d'épuration et de protection du magnésium et de ses alliages pendant leur fusion dans les creusets et leur coulée dans les moules. Pub. Sci. et Tech. du Ministère de l'Air.
Paris 1933 - p. 34
- 63 - J. GOTTARDI, M. TORNATI et B. LOCARDI - Vetro Silicati
1960 - 4 - n° 21 - p. 14
- 64 - G.J. LANDON et A.R. UBBELOHDE - Proc. Royal Soc.
1957 - 240 - p. 1221
- 65 - R.C. PAULE - Univer. Microfilms Order
n° 62 - 2255 - 128 P - Dissert. Abstracts USA - 1962 - 22 - p.4200
- 66 - L.D. McCORY, R.C. PAULE et J.L. MARGRAVE - J. Phys. Chem.
1963 - 67 - p. 1086
- 67 - E.H. HOWARD - J. amer. Chem. Soc.
1954 - 76 - p. 2041
- 68 - H. GINSBERG et A. BOHM - Z. elektrochem.
1957 - 61 - p. 315
- 69 - H. GINSBERG et K. RESCH - Erzbergbau Metalhütt.
1960 - 13 - 11 - p. 523
- 70 - M. ROLIN - Bull. Soc. Chim. Fr.
1960 - p. 267
- 71 - O. BREIT - Aluminium Ranshoffen Mitteilungen
1955 - juin
- 72 - J.V. LEPORE et J.R. VAN WAZER - U.S. Atomic Energy Commission MDDC
1948 - 1188
- 73 - U. MERTEN - J. Phys. Chem.
1959 - 63 - p. 443
- 74 - P.A. AKISKIN et N.G. RAMBIDI - Zhur. Neorg. Khim.
1960 - 5 - p. 23

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	7
PREMIERE PARTIE . Recherche Bibliographique	9
Chapitre I - Méthodes expérimentales de mesure des pressions de vapeur des sels fondus et des masses molaires des vapeurs.....	11
Chapitre II - Vue d'ensemble sur les résultats de mesure des pressions de vapeur des sels fondus.....	18
Chapitre III - Le système NaF - AlF_3	23
DEUXIEME PARTIE . Détermination du diagramme de pressions de vapeur totales par la méthode d'ébullition	29
Chapitre IV -	31
TROISIEME PARTIE . Etude de la composition des vapeurs	51
Chapitre V -	53
QUATRIEME PARTIE . Application de la méthode de transport. Détermina- tion des masses molaires moyennes des vapeurs ...	65
Chapitre VI - Théorie de la méthode de transport	67
Chapitre VII - Appareillage et mode opératoire	74
Résultats	80
CINQUIEME PARTIE . Discussion et interprétation des résultats	97
Chapitre VIII -	99
CONCLUSION	109
BIBLIOGRAPHIE	110

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

ETAT ACTUEL DES METHODES ELECTROCHIMIQUES D'ETUDE
DE LA CORROSION

Vu :

Les Membres du Jury

MM. PRETTE
EYRAUD C.
ROLIN

Vu et Approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 6 Février 1964

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS.

REPORT OF THE COMMISSIONER OF THE GENERAL LAND OFFICE

For the year ending 31st March 1900

By the

Printed by the Government Printer, London